

ACTA BOTANICA FENNICA 59  
EDIDIT  
SOCIETAS PRO FAUNA ET FLORA FENNICA

ÜBER DAS ÄTHERISCHE ÖL BEIM KALMUS,  
ACORUS CALAMUS L.

PHARMAKOOGNOSTISCHE  
UNTERSUCHUNG

MAX VON SCHANTZ

MIT 16 TAFELN

HELSINKI - HELSINGFORS  
1958



TILGMANN'S TRYCKERI  
HELSINGFORS 1958



## Vorwort

Vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1951—57 an der Pharmakognostischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Helsinki ausgeführt.

Das Thema der Abhandlung wurde mir von meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.phil. HUGO KARMA erteilt. Für mein Provisorenexamen machte ich im Jahre 1951 eine kurze Spezialarbeit über die quantitative Bestimmung des Kalmusöls aus verschiedenen Drogenproben. An dieser Untersuchung habe ich seither weitergearbeitet, indem ich sie auf die frische Pflanze selbst, das in ihr enthaltene ätherische Öl sowie dessen chemische Zusammensetzung erweitert habe. Im Mai 1954 legte ich einen Teil der Ergebnisse als Lizentiatabhandlung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Turku vor.

Professor KARMA hat mit grossem Interesse das Fortschreiten meiner Arbeit verfolgt und mir wertvolle Ratschläge erteilt. Hierfür möchte ich ihm ganz besonders danken, nicht zumindest, weil er mir für die Untersuchungen sogar solche Apparaturen zur Verfügung gestellt hat, deren Anschaffung für die Pharmakognostische Abteilung Schwierigkeiten bereitet hat.

Ich danke auch den Herren Professoren Dr.phil. RUNAR COLLANDER, ANTERO VAARAMA, R. LEIMU und PAAVO KALLIO für Überprüfung des Manuskripts, dem erstgenannten auch für wertvolle Ratschläge bei der Drucklegung der Arbeit.

Weiter danke ich bestens auch Herrn Professor Dr.phil. PEKKA HIRSJÄRVI, der mir die Infrarotspektren gemacht und mich auch bei deren Deutung angeleitet hat. Ebenso gebührt mein Dank Provisor, Frau KATRI OKSALA, die mir beim Abzeichnen und Photographieren der anatomischen Präparate behilflich war. Für die Ausführung der Verbrennungsanalysen danke ich Herrn Mag.phil. K. SALO. Auch der Arzneifabrik Orion Oy, besonders den Herren Provisor H. ROSENBLAD und Mag.phil. H. KUUSINEN, schulde ich Dank dafür, dass ich beim Isolieren des ätherischen Öls aus den verschiedenen Teilen der Kalmuspflanze die Apparaturen des Werkes benutzen durfte.

Die Übertragung des Manuskriptes ins Deutsche wurde von Herrn H. EDELMANN geleistet. Der chemische Abschnitt wurde dazu von Herrn Dipl.Chem. H. KRIEGER überprüft.

Für die vorliegende Untersuchung habe ich ein Staatsstipendium (Valtion apuraha nuorille tieteenharjoittajille), ein Stipendium von der Universitäts-apotheke (Yliopiston apteekki) in Helsinki, ein Stipendium vom Schwedischen Kulturfonds in Finnland (Svenska Kulturfonden i Finland), ein Stipendium vom Schwedischen Wissenschaftlichen Zentralrat in Finnland (Svenska Vetenskapliga Centralrådet) sowie drei Stipendien vom Finnischen Pharmazeutischen Verein (Suomen Farmaseuttinen Yhdistys) erhalten. Für diese Hilfe, ohne die die Durchführung der Untersuchung in ihrem ganzen Umfang nicht möglich gewesen wäre, will ich ganz besonders danken.

Helsinki, Januar 1958.

MAX V. SCHANTZ

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung .....	7
Allgemeiner Teil	
II. Zur Systematik von <i>Acorus calamus</i> .....	9
III. Über den allgemeinen Bau der Kalmuspflanze .....	10
A. Organologische Beschreibung .....	10
B. Innerer Bau der Pflanze .....	12
1. Allgemeines .....	12
2. Verzweigung des Wurzelstocks .....	15
3. Anschluss der Nebenwurzeln an den Wurzelstock .....	16
4. Anschluss des Blattes an den Wurzelstock .....	17
5. Die Leitbündel des Stengels und ihr Eintritt in den Blütenstand .....	18
6. Überblick über den Verlauf der Leitbündel beim Kalmus .....	18
IV. Das Auftreten des ätherischen Öls in der Pflanze .....	19
A. Die Ölzellen .....	19
1. Allgemeines .....	19
2. Die Theorien TSCHIRCHS von der Bildung der ätherischen Öle .....	20
3. Widerlegung der Theorien TSCHIRCHS durch näheres Studium der Ölzellen beim Kalmus .....	21
a. Die verschiedenen Typen der Ölzellen .....	21
b. Prüfung der Wirkung verschiedener Reagenzien .....	22
4. Weitere Theorien über den Ort der Ölbildung .....	24
5. Vorkommen der Ölzellen in verschiedenen Teilen der Pflanze .....	25
B. Der Ölgehalt .....	28
1. Der Ölgehalt der Droge ( <i>Rhizoma calami</i> ) .....	28
2. Der Ölgehalt im Verhältnis zur Polyploidie .....	30
3. Der Ölgehalt der verschiedenen Teile der Pflanze .....	31
4. Äussere Beeinflussung der Bildung von ätherischen Ölen .....	33
a. Klima .....	33
b. Licht .....	34
c. Temperatur .....	35
d. Boden, Regen und Wind .....	36
5. Die kurzfristigen Schwankungen des Ölgehalts .....	37

6. Über die Bildung von ätherischem Öl in den verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanzen .....	38
a. Verknüpfung der Ölbildung mit den Wachstumsvorgängen .....	38
b. Die Schwankungen des Ölgehalts in erwachsenen Pflanzen .....	43
c. Postmortale Ölbildung .....	46
C. Entwicklung einiger allgemeinen Theorien über die Bildungsweise der ätherischen Öle im Lichte der oben dargestellten Ergebnisse .....	49
V. Chemische Zusammensetzung des ätherischen Öls .....	52
A. Analysenmethoden .....	52
B. Die Bestandteile des Kalmusöls .....	53
Spezieller Teil	
VI. Bestimmung des Gehalts an ätherischem Öl .....	64
A. Allgemeines .....	64
B. Ölverlust .....	69
C. Xylolverlust .....	72
D. Verwendung von Dekalin .....	75
E. Bestimmung des Ölverlusts mit Hilfe von Xylol .....	76
F. Berechnung der Ergebnisse .....	79
VII. Isolierung der ätherischen Öle aus einheimischem Material .....	81
VIII. Bestimmung der physikalischen und chemischen Konstanten der Öle .....	84
IX. Isolierung und Identifizierung der Bestandteile .....	87
A. Fraktionierte Destillation der zu untersuchenden Öle .....	87
1. Das aus einheimischem Rhizom isolierte Öl .....	88
2. Käufliches Kalmusöl .....	91
B. Nähere Untersuchung der Destillationsfraktionen .....	92
1. Allgemeine Arbeitsmethoden .....	92
2. Die Fraktionen des aus einheimischem Rhizom isolierten Öls .....	94
3. Die Fraktionen des käuflichen Kalmusöls .....	113
X. Besprechung der Ergebnisse .....	117
XI. Zusammenfassung .....	119
Literaturverzeichnis .....	122

## I. Einleitung

Die Bildung der ätherischen Öle in der Pflanze liegt noch weitgehend im Dunkeln. Das konkrete Studium dieses Problems ist auch ausserordentlich schwierig, handelt es sich doch hierbei nicht um primäre Produkte des Stoffwechsels. Vielmehr fügt sich die Entstehung der ätherischen Öle, wie der Alkaloide, Glukoside und anderer Wirkstoffe, wahrscheinlich als letztes Glied an diesen Prozess an.

Für den Pflanzenphysiologen gibt es beim Studium der Lebensfunktionen der Pflanze viel zentralere Probleme als die Bildung der ätherischen Öle. So haben z.B. Assimilation, Atmung und Ernährung der Pflanze die Forscher weit mehr angeregt als die Rolle und die Bildung der ätherischen Öle in der Pflanze. Man darf jedoch hierbei nicht vergessen, dass auch die Entstehung der ätherischen Öle in der Pflanze eng mit den Lebensfunktionen des Pflanzenkörpers, namentlich mit dem Stoffwechsel, verknüpft ist. Dieses Problem hat indessen die Pharmakognosten bereits vom vorigen Jahrhundert an recht viel beschäftigt, wie es die zahlreichen Arbeiten erweisen, die auf diesem Gebiet erschienen sind.

Die Erforschung der Konstitution der verschiedenen Terpene hat auch für die Chemiker unseres Landes ein höchst zentrales Problem dargestellt. Die Untersuchungen haben dabei hauptsächlich die in unseren Nadelhölzern vorkommenden ätherischen Öle, also die Terpentinoile betroffen, die zugleich wichtige Industrieprodukte unseres Landes sind. Dabei haben die Chemiker u.a. durch zahlreiche Synthesen die Konstitutionsformeln vieler wichtigen Verbindungen klargelegt.

Die vielen und oft schwierig isolierbaren ätherischen Öle, denen man im Pflanzenreich allgemein begegnet, sind indessen von unseren Chemikern zugunsten technisch und strukturchemisch wichtigerer Objekte grossenteils unerforscht geblieben.

Trotz alledem sind die mit der Bildung der ätherischen Öle und deren Bestandteile in der Pflanze verknüpften Prozesse noch grösstenteils unbekannt. Es sind eine Menge Ansichten geäussert und Versuche gemacht worden, durch schematische Darstellungen die Entstehung dieser verschiedenen Komponen-

ten aus einander zu veranschaulichen, entweder ruhen diese aber auf allzu schwachem Grund oder es fehlen ihnen noch viele sehr wesentliche Glieder.

In ein solches vielseitiges Problem lässt sich natürlich nicht im Handumdrehen endgültige Klarheit gewinnen. Je näher wir aber das in einer jeden Pflanze enthaltene ätherische Öl und die Veränderungen kennen lernen, die sich in der Pflanze in bezug auf dasselbe abspielen, desto mehr nähern wir uns auch der allgemeinen Lösung dieses Problems.

Die Pharmakognosten haben von alters her die ätherischen Öle als eines der zentralsten Forschungsobjekte der Pharmakognosie betrachtet. Es gibt eine Menge von pharmakognostischen Untersuchungen über die ätherischen Öle, die schon vor Jahrhunderten ausgeführt worden sind, also in einer Zeit, wo man von der Pflanzenphysiologie als Wissenschaft noch gar nichts wusste. Die ätherischen Öle des Pflanzenreichs interessieren also den Pharmakognosten, ebenso die chemische Zusammensetzung dieser Öle. Die grossen Namen der Pharmakognosie des beginnenden Jahrhunderts, ALEXANDER TSCHIRCH und RICHARD WASICKY, treten uns denn auch überall in pharmakognostischen Werken und Zeitschriften in Verbindung mit Untersuchungen über ätherische Öle und solche enthaltende Drogen entgegen. Auch in der neueren pharmazeutischen Literatur gibt es nicht wenige umfassende Untersuchungen über die ätherischen Öle.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit dem Kalmus, *Acorus calamus* L., und dessen ätherischem Öl, von verschiedenen Gesichtspunkten aus und gegen den Hintergrund der oben berührten allgemeinen Probleme betrachtet.

Kurz zusammengefasst enthält die Untersuchung folgende Punkte:

1. Anatomischer Bau der Kalmuspflanze, mit vorwiegender Beachtung der Lage der Ölzellen in den verschiedenen Teilen der Pflanze sowie des Verlaufs der Leitbündel in der Pflanze.

2. Nähere Untersuchung der Ölzellen im Lichte der bis auf das Ende des vorigen Jahrhunderts zurückgehenden Forschungsrichtungen, die darauf ausgegangen sind, auf diesem Wege Klarheit über die Bildung der ätherischen Öle in den lebenden Pflanzen zu gewinnen.

3. Bestimmung des Gehalts an ätherischem Öl in der Droge. Hierüber ist man bereits ziemlich gut unterrichtet gewesen. Die Methoden zur quantitativen Bestimmung der ätherischen Öle haben jedoch in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht, und darum sind ältere Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres mit den neueren vergleichbar. In verschiedenen Ländern bedient man sich nach wie vor verschiedener Bestimmungsverfahren, vom Standpunkt einer vergleichenden Untersuchung wird es also wichtig sein, dass

die einzelnen Bestimmungen durchgehends in übereinstimmender Weise ausgeführt worden sind.

4. Ermittlung des Ölgehalts in den verschiedenen Teilen der frischen Pflanze. Hierüber ist man bisher sehr mangelhaft unterrichtet gewesen.

5. Untersuchung der Schwankungen des Gehalts an ätherischem Öl in den verschiedenen Teilen der Pflanze. Diese Verhältnisse haben bei *Acorus calamus* vordem überhaupt keine Beachtung gefunden.

6. Verbesserung des Destillationsverfahrens, weil die Ermittlung der Schwankungen des Ölgehalts sehr genaue Messungen erfordert. Trotzdem der Ölgehalt aus den verschiedenen Proben nach dem Mikrodestillationsverfahren von MORITZ—KARMA ausgeführt wurde, mussten zur Erzielung noch genauerer Ergebnisse einige Verbesserungen durchgeführt werden. Diese werden hier zum erstenmal beschrieben.

7. Klarlegung der Bestandteile des Kalmusöls. Diese sind zwar vordem verhältnismässig viel untersucht worden, die Angaben sind aber sehr widersprechend. Hand in Hand mit der Entwicklung der chemischen Untersuchungsmethoden haben sich auch bessere Möglichkeiten zur Untersuchung der flüchtigen Öle ergeben. Weil aber die Angaben über die Bestandteile des Kalmusöls zum Teil schon mehrere Jahrzehnte alt sind, ist die Zusammensetzung des Kalmusöls immer noch als verhältnismässig mangelhaft bekannt und einer Nachuntersuchung bedürftig anzusehen.

Vorliegende Untersuchung hat es sich also zur Aufgabe gemacht, an Hand des Kalmus, *Acorus calamus* L., sowohl auf botanischem wie auch auf chemischem Wege weiteres Licht in die mit der Bildung der flüchtigen Öle verknüpften Probleme zu bringen.

## ALLGEMEINER TEIL

### II. Zur Systematik von *Acorus calamus*

Die Gattung *Acorus* L. umfasst zwei Arten, *A. calamus* L. und *A. gramineus* Soland. Erstere, der officinelle Kalmus, ist wildwachsend über ein ziemlich ausgedehntes Gebiet sowohl in Europa und Asien als auch auf dem nordamerikanischen Kontinent verbreitet. ENGLER (1920, p. 308) unterscheidet im Bereich der Art vier Varietäten, var. *vulgaris*, die in allen drei obengenannten Erdteilen zu finden ist, var. *verus*, verhältnismässig selten in Indien, var. *angustus*, die gleichfalls eine weitere Verbreitung aufweist, und var. *angustifolius*, die vorläufig nur von einigen wenigen Standorten auf Celebes vorliegt. Die Varietäten unterscheiden sich im allgemeinen nur wenig voneinander,

weshalb in neueren Untersuchungen im allgemeinen keine Unterteilung der Art im Sinne ENGLERS durchgeführt ist. Die Systematik der Art wird weiterhin durch den im älteren Schrifttum aufgeführten *A. spurius* Schott gestört, der nach ASAHINA (1906) dasselbe ist wie die europäische Form des Kalmus. Nach ENGLER ist *A. spurius* identisch mit *A. calamus* var. *angustus*, und im *Index Kewensis* wird die Art einfach als Synonym des *A. calamus* aufgeführt. Der offizinelle Gebrauch verzichtet auf eine Unterscheidung der verschiedenen Formen. Die Heimat des *A. gramineus* liegt in Ost- und Südostasien.

In Europa tritt der Kalmus ausschliesslich steril auf und vermehrt sich vegetativ. Schon MÜCKE (1908) und JÜSSEN (1929) führten Untersuchungen zur Klärung der Ursachen dieser Sterilität aus, doch erst WULFF (1940, 1946, 1950) gelang es auf zytologischem Wege das Problem zu lösen. Die Grundzahl der Chromosomen in der Gattung ist 12. Während bei *A. gramineus* die diploide Chromosomenzahl 24 beträgt, findet man bei *A. calamus* drei Chromosomenrassen mit je  $2n = 24$ ,  $2n = 36$  und  $2n = 48$  (WULFF 1940). Die diploide Rasse ist wildwachsend nur aus Amerika bekannt, es ist aber anzunehmen, dass sie auch irgendwo in Ostasien vorkommt oder jedenfalls dort vorgekommen ist. Die sterile triploide Rasse ist die häufigste. Sie ist sowohl in Europa als auch in Amerika verbreitet und kommt auch in China, ihrer vermuteten Urheimat, häufig vor. Die tetraploide Rasse schliesslich dürfte wahrscheinlich wild in Ostasien zu finden sein; WULFF vermutet nämlich, dass die von ihm untersuchten tetraploiden Pflanzen aus dem Leningrader Botanischen Garten von dort stammen. WULFF verlegt den Ursprung der triploiden Rasse nach Ostasien, wo sie seinerzeit durch Bastardierung der diploiden und tetraploiden Rasse entstand. Das Ergebnis war ein steriler Klon mit so starkem vegetativen Vermehrungspotential, dass gerade diese Rasse sich dann über die ganze Erde auszubreiten vermocht hat.

Nach WULFF (1946) entspricht der eingangs erwähnte *A. spurius* oder also ENGLERS *A. calamus* var. *angustus* der tetraploiden, var. *vulgaris* wiederum der triploiden Rasse. Mit welcher von den ENGLERSchen Varietäten sich die diploide Rasse deckt, ist noch ungeklärt.

### III. Über den allgemeinen Bau der Kalmuspflanze

#### A. ORGANOLOGISCHE BESCHREIBUNG

Der Kalmus ist eine ausdauernde, 1—2 m hohe Wasserpflanze (Abb. 32). Sein unterirdischer Teil wird von dem kriechenden, ausgeprägt dorsiventralen Wurzelstock gebildet, dessen Unterseite die zylindrischen Wurzeln und die Oberseite die gegenständigen langen linealischen Blätter trägt. Von oben



gesehen befinden sich die Blattgruppen abwechselnd auf der rechten und linken Seite des Rhizoms und bilden mit diesem einen Winkel von ungef.  $45^\circ$ . In den älteren Teilen des Wurzelstocks sieht man nur die Narben von den Blättern. In den jüngeren Teilen entspringen die Achselknospen dem Rhizom im Schutze der Basen der vollentwickelten Blätter (TSCHIRCH & OESTERLE 1900, I, p. 79). Nach WEISSE (1889) weichen die Achselknospen beim Kalmus von denen der meisten anderen Pflanzen insofern ab, als das adossierte Vorblatt im ganzen symmetrisch gestaltet ist, während die folgenden Blätter nicht transversal, sondern in eigenartiger Weise schief gestellt sind. Das zweite Blatt hat also genau dieselbe Lage wie in der spiraligen Blattstellung. Es ist dem Tragblatt zugewandt, aber aus der Mediane nach derjenigen Seite gerückt, auf welcher der schiefen Insertion des Tragblatts zufolge der geringere Druck herrscht. Das dritte Blatt ist somit nach der entgegengesetzten Richtung gewendet, so dass das vierte Blatt wieder über das zweite fällt, usw.

Im Frühjahr erblickt man am Ende des Wurzelstocks im Schutze der abgestorbenen Blätter des vorhergehenden Jahres die Gipfelknospen, aus denen der Hauptspross hervorgeht. Nach ihr folgen zuerst 3—5 kurze, etwa 4 mm lange Internodien, dann werden die Internodien länger und zugleich allmählich auch dicker. Etwa beim 9. und 10. Internodium sind sie 10—20 mm, ausnahmsweise sogar über 30 mm lang. Bis dahin findet man noch Seitentriebe, weiter hinten fehlen sie ganz. Von hier werden die Internodien wieder immer kürzer und dünner, bis beim 16.—18. Internodium das Minimum erreicht ist. Bis hierher erstreckt sich also der Jahreszuwachs eines Jahres. In der günstigsten Zeit des Jahres werden also lange, beiderseits derselben wieder kürzere Internodien gebildet, es wechseln also im Wurzelstock die langen und dicken Internodien mit den kurzen und dünnen regelmässig ab. Die Wurzeln sind auf der Unterseite des Rhizoms bald in einfacher, bald in doppelter Zickzacklinie inseriert. (TSCHIRCH & FLÜCKIGER 1885; FLÜCKIGER 1891, p. 351; TSCHIRCH & OESTERLE 1900, I, p. 79; L. KOCH 1901—08, II, p. 20; TSCHIRCH 1909—25, II, II Abt., p. 965; WASICKY 1929—32, I, p. 197, 1936, II, p. 234.).

Durch die ganze Vegetationsperiode hindurch ist der Wurzelstock von den Blattresten des Vorjahres bedeckt. In den Achseln der abgestorbenen Niederblätter entstehen die zahlreichen Seitentriebe, die die razemösen Verzweigungen des Wurzelstocks liefern. Sie sind im Frühjahr kurz, treiben aber im Laufe des Sommers kräftig zu langen Sprossen aus, die auch von der Pflanze losgetrennt lebensfähig bleiben und wie die Fragmente des Hauptwurzelstocks zu neuen Individuen auswachsen können. Mit der Zeit zerfallen die alten Blattreste immer mehr und bedecken schliesslich den Wurzelstock als brauner faseriger Überzug. Diese Fasern, die bei näherer Betrachtung von den Blattnarben ausgehen, sind die letzten Reste der ehemaligen Leitbündel.

Beim Untersuchen des Gehalts des Kalmusrhizoms an ätherischem Öl ist in Rechnung zu ziehen, dass sich der verschiedene Ölgehalt in den einzelnen Teilen des Wurzelstocks eben von der besonderen Wachstumsweise des Rhizoms herleiten kann.

Die Blätter sind grasgrün, 1—2 cm breit, linealisch, gegen die Spitze hin allmählich verjüngt, parallelnervig mit kräftiger hervortretendem Mittelnerv, im Querschnitt schräg quadratisch. Sie verwelken im Herbst und hinterlassen später am Wurzelstock die für den Kalmus so typischen Blattnarben.

Der Wurzelstock entwickelt jährlich einen mehr als meterhohen, dreikantigen Blütenstengel, dessen einziges Blatt, das Hüllblatt, seine scheinbare Fortsetzung bildet, so dass der in dessen Achse sitzende Blütenkolben gleichsam seitenständig ist. Das Hüllblatt hat eine Länge von 20—40 cm und ist wie die anderen Blätter des Kalmus gestaltet.

Der Blütenkolben ist 4—11 cm lang und sogar bis 1.5 cm dick, gelbgrün bis gelbbraun und kann bis 700 Blüten enthalten. Diese sind zwittrig, radial gebaut mit kelchartigem, aus sechs schuppenförmigen, etwa 2.5 mm langen und 1 mm breiten, eiförmigen, konkaven und an der Spitze einwärts gekrümmten Blättern gebildetem Perianth. Die sechs Staubblätter sind ungefähr so lang wie die Blätter des Perianths, mit abgeplatteten Filamenten und breit herzförmigen, kurz und stumpf zugespitzten Antheren. (Abb. 33). Die Pollenkörner sind oval und zeigen an der Oberfläche deutlich sichtbare Furchen. Von den behaarten Plazenten an den Spitzen der Fächer des Fruchtknotens hängen je sechs gerade, spulenförmige Samenanlagen herab, deren Integumente mit bewimperten Rändern versehen sind; das innere Integument ist lang schnabelartig ausgezogen. Die Narbe ist punktförmig, der Griffel fehlt ganz oder ist sehr kurz (Abb. 34). Die Frucht ist eine rote Beere, die indessen nur in der ursprünglichen Heimat der Pflanze, in den warmen Teilen Ostasiens, gebildet wird. — Blüten und Früchte des Kalmus sind eingehend von MÜCKE (1908) untersucht worden.

## B. INNERER BAU DER PFLANZE

### 1. Allgemeines

Der anatomische Bau der Kalmuspflanze ist in pharmakognostischen Lehr- und Handbüchern allgemein beschrieben worden. CHRYSLER (1904) hat den Bau des Zentralzylinders bei dieser Pflanze näher studiert, und KARMA (1939 a und b) hat eingehende Untersuchungen über die Leitbündel des einheimischen Kalmus durchgeführt und deren Verlauf im Wurzelstock der Pflanze endgültig geklärt. Als Ergänzung dazu seien hier meine Befunde über den Verlauf der Leitbündel aus dem Wurzelstock weiter in die verschiedenen Teile der Pflanze mitgeteilt.

Im Wurzelstock findet man zuäusserst die einschichtige kleinzellige und von einer Kutikula bedeckte Epidermis (Abb. 35). Ihre Zellen sind im allgemeinen dünn, manchmal etwas knotig. Hier und da liegen Epidermiszellen, deren Seitenwände verdickt sind. Kork gibt es nur bei den Wurzel- und Blattnarben. Unter der Epidermis findet sich ein aus wenigen Zelllagen gebildetes Hypoderm aus dickwandigen stärkeführenden Parenchymzellen, die fest aneinander schliessen und nur kleine dreieckige Interzellularen frei lassen, deutlich erkennbar besonders an Längsschnitten. In jungen Internodien enthalten die Zellen des Hypoderms Chlorophyll und eine rote Substanz. Das den Zentralzylinder und einen grossen Teil der Rinde umfassende übrige Grundgewebe ist gleichfalls aus Parenchymzellen gebildet. Diese sind weiltumig, mit dünnen und stellenweise mit Tüpfeln versehenen Wänden, rundlich oder polyedrisch und farblos, an ihren Berührungsstellen abgeplattet, gegen den Interzellularraum vorgewölbt. Sie sind in einfache Reihen angeordnet, zwischen denen man schon bei Lupenvergrösserung grosse, in der Längsrichtung des Wurzelstocks gedehnte Interzellularen erblickt. Im Querschnitt erscheinen sie rundlich oder etwas tangential gestreckt. Der ganze Querschnitt zeigt dann eine netzartige Struktur. An den Knotenpunkten der Zellreihen findet sich oft eine ölführende Sekretzelle mit verkorkter Wand, über deren Bau später (S. 19) näher die Rede sein wird. Die übrigen Parenchymzellen des Grundgewebes enthalten Stärke und ein Sekret, das sich mit Vanillinchlorwasserstoffsäure rot färbt. Die Stärkekörner sind gewöhnlich einfach und rund oder eiförmig, klein,  $1-8\ \mu$ , die meisten  $2-4\ \mu$ . Die Endodermis tritt im Querschnitt als hellbrauner Ring hervor. Sie ist aus dünnwandigen Zellen mit teilweise verkorkter Membran gebildet, deren radiale Wände wellig gefaltet sind und sog. CASPARYSche Punkte aufweisen. Hier und da in der Endodermis finden sich Öffnungen, durch die die von der Rinde her kommenden Leitbündel in den Zentralzylinder eintreten.

Die Leitbündel der Rinde sind kollateral und von einer kräftig entwickelten Sklerenchymscheide umgeben, in der sich oft Kristallzellen finden (Abb. 36). Diese Leitbündel haben gewöhnlich ziemlich weite Schrauben- und Treppentracheen und einen ziemlich kleinzelligen Siebteil. Im Phloëm findet man neben den üblichen Bestandteilen noch kleine longitudinal gestreckte Sekretzellen. Solche typische kollaterale Leitbündel gibt es in der Rinde zumal nahe der Endodermis. Nach aussen hin nehmen die eigentlichen leitenden Elemente zugunsten der stützenden allmählich ab, bis nahe der Epidermis nur noch blosse dickwandige Sklerenchymstränge vorkommen. KARMA (1939 a und b) hat festgestellt, dass ausser solchen Sklerenchymsträngen, den kollateralen Leitbündeln sowie Zwischenformen beider, im Wurzelstock des Kalmus ausserhalb der Endodermis keine anderen strangartigen Gewebsstrukturen, also auch nicht leptozentrische Leitbündel, vorkommen. Die bei der Endodermis

und unmittelbar einwärts von ihr auftretenden Leitbündel wiederum sind nach KARMA vorwiegend leptozentrisch und bilden also den dominierenden Leitbündeltyp des Zentralzylinders (Abb. 37). Zumal im Gewebe unmittelbar innerhalb der Endodermis begegnet man ihnen vielenorts in dichten Reihen. Im Bereich des Zentralzylinders gibt es jedoch auch kollaterale Leitbündel, allerdings erheblich weniger als leptozentrische. Die leitenden Elemente des Zentralzylinders entbehren einer Sklerenchymscheide und grenzen somit unmittelbar an das Grundgewebe. Als eigentliche Stützelemente fungieren die Sklerenchymstränge, die in bezug auf Grösse und Art denen der Rinde durchaus gleichen.

Innerhalb der Endodermis erblickt man oft Leitbündelpaare (Abb. 38 und 39) oder aus drei oder mehreren Leitbündeln gebildete Gruppen (Abb. 40 und 41). Nach KARMA sind in einem Leitbündelpaar entweder beide Bündel leptozentrisch, oder es ist das äussere leptozentrisch und das innere kollateral. Dies wird leicht verständlich, wenn man den Verlauf des Leitbündels im Wurzelstock näher betrachtet. Aus jedem Blatt kommen nämlich etwa 30 Leitbündel. Diese verlaufen beim Eintreten in den Wurzelstock dessen Wachstumsrichtung entgegen zunächst im Bogen nahe an den Zentralzylinder heran, entfernen sich aber dann wieder von diesem, um schliesslich erst im folgenden Internodium durch die Endodermis in den Zentralzylinder einzutreten. In einem langen Internodium wird ihr Verlauf nicht viel von der Längsrichtung des Gliedes abweichen, in einem kurzen dagegen wohl. Beim Eindringen in den Zentralzylinder beschreiben sie einen weiten Bogen einwärts, passieren die Endodermis durch eine ovale Öffnung, schwenken dann wieder auswärts und nehmen schliesslich ihre endgültige Lage dicht unter der Endodermis ein. Darauf beruht es, dass die Anzahl der Leitbündel gerade hier ausserordentlich gross ist. Das vom Blatt her kommende Leitbündel ist also bei seinem Eintritt und weiteren Verlauf in der Rinde kollateral.

KARMA (opp. cc.) hat gefunden, dass das kollaterale Leitbündel der Rinde im Zentralzylinder mit einem leptozentrischen zusammenläuft und dann als ein solches weiterläuft. Bisweilen kann es eintreffen, dass sich ein kollaterales Leitbündel im Zentralzylinder auch spontan in ein leptozentrisches verwandeln kann, ohne überhaupt auf ein anderes Leitbündel zu stossen. Doch auch die leptozentrischen Leitbündel können sich im Zentralzylinder vereinigen und dann natürlich als leptozentrisches Bündel weiterlaufen. Die leptozentrischen Leitbündel des Zentralzylinders entstehen also nach KARMA (opp. cc.) entgegen früherer Auffassung nicht durch Verschmelzung zweier oder mehrerer kollateraler Leitbündel der Rinde, wie z.B. TSCHIRCH & OESTERLE (1900, I, p. 69), TSCHIRCH (1909—25, II, II Abt., p. 969), WASICKY (1929—32, I, p. 130) u.a. behaupten.

Innerhalb der Endodermis verzweigen sich die Leitbündel reichlich sowohl

in der Wachstumsrichtung des Wurzelstocks als auch gegen dieselbe. Benachbarte Leitbündel anastomosieren oft. So kommt es zu der Bildung eines zusammenhängenden Leitbündelnetzes.

## 2. Verzweigung des Wurzelstocks

Der Wurzelstock von *Acorus calamus* neigt ausserordentlich stark zur Verzweigung. Fast jede Blattachse birgt die Anlage eines Seitenzweiges. Abb. 42 zeigt eine solche Stelle im Querschnitt.

An einer Verzweigungsstelle des Wurzelstocks wurde eine Schnittserie quer gegen die Seitenachse gemacht. Abb. 43 gibt einen Querschnitt durch den Wurzelstock vor der Verzweigungsstelle. Abb. 44—46 zeigen die beginnende Verzweigung auf der Strecke von einem Millimeter vom Zentralzylinder zur Seitenachse hin, Abb. 47—49 ihren weiteren Verlauf in Schnittabständen von 2 mm und Abb. 50 schliesslich die Lage nach weiteren 5 mm.

Als erstes Zeichen der beginnenden Verzweigung sieht man in Abb. 44 eine Lücke in dem bisher zusammenhängenden Endodermisring. Die die äussersten Leitbündel unablässig begleitende Endodermis biegt sich bei der Öffnung einwärts. Hier sind aber ihre Zellen dünnwandiger und von rundlicherer Form. Bei stärkerer Vergrösserung (Abb. 52) sieht man sie sich allmählich im Grundgewebe verlieren; der letzte Rest wird lediglich durch 2—3 lose Zellen angedeutet. Der aus rundlicheren, dünnwandigen Zellen gebildete Perizykel folgt die ganze Zeit der Endodermis.

Die Leitbündel häufen sich an den Bogenenden beiderseits der Öffnung immer mehr, und gleichzeitig beginnen sich die Seitenflanken der Öffnung hakenförmig auswärts in das Rindengewebe hinein zu biegen (Abb. 45). In dem folgenden Bild (Abb. 46) sieht man, wie sie sich gleichsam von dem zentralen Leitbündelring des Wurzelstocks abzuschnüren beginnen. In Abb. 47 hat sich das Leitbündelsystem der Seitenachse schon von dem der Hauptachse getrennt und sich zu zwei halbmondförmigen Gruppen geordnet, deren Kreis sich immer mehr erweitert. Dabei verzweigen sich die Leitbündel reichlich, so dass ihre Zahl im Querschnitt wächst. Danach vereinigen sich wieder diejenigen Bogenenden, die im Beginn der Verzweigung zuerst auswärts vorzudringen begannen (Abb. 48), und nur noch eine kleine Einbuchtung in dem sonst heilen Bogen deutet die Verbindungsstelle an; auch sie richtet sich aber alsbald gerade, gleichzeitig wie sich auch die proximalen Bogenenden vereinigen, so dass sich schliesslich wieder das Bild eines normalen Zentralzylinders ergibt (Abb. 49). Nach Bildung des einheitlichen Leitbündelrings beginnen nun Leitbündel reichlich aus dem Zentralzylinder in das Rindengewebe herauszutreten, und auch Leitbündelverzweigungen finden nun immer mehr statt (Abb. 50 und im Längsschnitt Abb. 51). So bildet sich schliesslich ein dem alten Wurzelstock völlig entsprechender junger Seitenzweig.

### 3. Anschluss der Nebenwurzeln an den Wurzelstock

Die Wurzeln entspringen dem Wurzelstock im allgemeinen heptarch oder oktarch, die allerzartesten Wurzeln können jedoch auch nur ein triarches Bündel haben. Im Querschnitt (Abb. 53) sieht man zuäusserst die Epidermis, gewöhnlich jedoch nur durch hier und da aufgerissene Reste vertreten. Unter ihr befindet sich die Exodermis und innerhalb derselben das Wurzelparenchym, das den eigentlichen, sehr dicken Rindenteil der Wurzel bildet. Es ist wie das Rindenparenchym des Wurzelstocks ein luftiges stärkeführendes Gewebe, die Interzellularräume sind jedoch kleiner. Hier und da, zumal an den Vereinigungspunkten der Zellreihen, erblickt man ganz wie im Parenchym des Wurzelstocks vereinzelte Ölzellen. Das zentrale Leitgewebe wird von einem radialen, in unserer Abbildung oktarchen Leitbündel gebildet. Die Wurzelspitze ist von einer Wurzelhaube bedeckt, die aus einem besonderen Bildungsgewebe, dem Calyptragen, hervorgeht.

Die Wurzel entsteht endogen aus einer Perizykelzelle des Wurzelstocks. Die hervorbrechende Wurzel räumt mechanisch die äusseren Gewebe aus dem Wege (Abb. 54). Die Zellen der Endodermis sind dort, wo die Gefässe in das Rindengewebe abbiegen (I in der Abbildung), sehr dünnwandig, grösser und abgerundeter als im Wurzelstock. Auch die Zellen des Perizykels sind hier runder (Abb. 55) und die CASPARYSchen Punkte der Endodermis weniger deutlich. Geht man weiter in der Wurzel (II), so nehmen die Zellen der Endodermis und des Perizykels wieder längliche Form an, und die der ersteren eigenen CASPARYSchen Punkte treten schärfer hervor (Abb. 56).

Aus der Wurzel wurde von dem Punkt an, wo sie die Endodermis des Wurzelstocks durchbricht, eine Schnittserie genommen, und zwar drei Schnitte auf etwa 2 mm langer Strecke von der Endodermis auswärts (Abb. 57—59) und einer durch die Mitte der Nebenwurzel (Abb. 60).

In Abb. 57 sieht man die Gefässe durch eine Öffnung in der Endodermis aus dem Zentralzylinder des Wurzelstocks austreten und als sehr unzusammenhängende Gruppe weiterlaufen. Die in unmittelbarer Nähe der Öffnung verlaufenden Gefässe verzweigen sich immer gerade an einer solchen Stelle sehr reichlich. Die Zellen der Endodermis schimmern in der Abbildung hinter den Gefässen hindurch. Unter dieser und mitten im Bilde sieht man noch zum Zentralzylinder des Wurzelstocks gehörendes Gewebe. In der folgenden Abbildung 58 haben sich die in grosser Zahl vorhandenen Gefässstränge kreisförmig angeordnet, haben sich aber noch nicht getrennt. Der Siebteil umgibt die vorhandenen Xylemstränge als fast ununterbrochener Ring; zuinnerst findet man das Markparenchym. Als bald ordnen sich jedoch die Gefässsteile zu 8 Strängen an, mit den Siebteilen dazwischen (Abb. 59). Die Anzahl der Gefässe ist noch ziemlich gross und die Gefässe selbst englumig. Sowie die

Wurzel das Rindengewebe des Wurzelstocks durchdringt, ändert sich jedoch der Bau des Leitbündels rasch, indem die Gefässe zu nur wenigen räumigen Gefässen verschmelzen, von denen die weitesten zuinnerst liegen, während die Siebteile noch deutlicher in acht Gruppen zwischen den Gefässsträngen hervortreten (Abb. 60). In der das so gebildete Leitbündel umgebenden Endodermis erblickt man wieder die CASPARYschen Punkte als deutliche Verdickungen zwischen den Zellen.

#### *4. Anschluss des Blattes an den Wurzelstock*

Die Leitbündel des Blattes sind kollateral und von einer ausserordentlich starken Sklerenchymscheide umgeben (Abb. 61). Sie verlaufen aus dem Wurzelstock direkt in das Blatt, wie man an einem Längsschnitt durch das Blatt an der Grenze beider erkennen kann (Abb. 62). Aus dem Blatt wurde gleichfalls eine Serie von Querschnitten genommen, und zwar drei Schnitte in Abständen von einigen Millimetern dort, wo das Blatt dem Wurzelstock entspringt (Abb. 63–65), weiter ein Schnitt einige Zentimeter von dem unteren Teil des Blattes (Abb. 66), dann ein Schnitt aus der Mitte des Blattes (Abb. 67) und schliesslich ein Schnitt einige Millimeter von der Blattspitze (Abb. 68). Am entsprechenden Querschnitt erblickt man das Zellgewebe des Blattes als helleren Bogen ausserhalb der Wurzelstockrinde (Abb. 63) und an dessen Aussenrand eine Reihe von Sklerenchymsträngen, die ersten aus dem Wurzelstock in das Blatt übergetretenen strangartigen Gewebsformen. Danach (Abb. 64) erscheint in der Blattkomponente ein grosses kollaterales Leitbündel, der Mittelnerv des Blattes. Das Grundgewebe des Blattes, in dem man grosse Interzellularen wahrnimmt, wird allmählich immer dicker, und gleichzeitig nimmt die Zahl der Leitbündel zu, denen man nun ausser am Aussenrand auch innen im Grundgewebe begegnet. Allmählich löst sich das Blatt, das anfangs noch den Wurzelstock umgibt, vom Zellgewebe des Wurzelstocks (Abb. 65), biegt sich auswärts und wird, allmählich die jüngeren Blätter umschliessend, an seinen Rändern dünner (Abb. 66). Ein Querschnitt durch die Mitte des Blattes (Abb. 67) zeigt, dass sich die beiden Blatthälften ausrichten, und zugleich wird auch das ganze Blatt schmaler. Die Anzahl der Leitbündel wird schon hier reduziert; meistens kommen sie in dem der Epidermis untergelagerten Gewebe vor. In einem Querschnitt durch das Blatt nahe dessen Spitze (Abb. 68) schliesslich sieht man, dass die Anzahl der Leitbündel immer mehr herabgegangen und ihr Bau einfacher geworden ist. Ölzellen gibt es nur im unteren Teil des Blattes und im Endabschnitt, im mittleren Abschnitt aber fehlen sie (vgl. weiter unten S. 28).

### 5. Die Leitbündel des Stengels und ihr Eintritt in den Blütenstand

Das Grundgewebe des blattähnlichen Stengels besteht aus ähnlichem Parenchym wie in den Blättern, mit Interzellularen, die etwas kleiner sind als im Parenchym des Wurzelstocks. Im Querschnitt sieht man zahlreiche kollaterale Leitbündel in fast regelmässig der Stengeloberfläche parallelen Reihen (Abb. 69). Sie enthalten weitlumige Gefässe, umschlossen von einer sehr dicken Sklerenchymscheide, die nach aussen hin besonders stark ausgebildet ist. Der Bau des Stengels ähnelt also bei *Acorus calamus* mehr dem üblichen Dikotyledonentyp mit kreisgestellten Leitbündeln als dem gewöhnlichen Monokotyledonentyp mit ungeordneten Leitbündeln. In einem Querschnitt durch den unteren Teil des Stengels kann man noch deutlicher als in Abb. 69 zwei in Hufeisenform gestellte Leitbündelkreise wahrnehmen.

Der Eintritt der Leitbündel in den Blütenstand lässt sich an Abb. 70 gut verfolgen. Eine Gruppe von kollateralen Leitbündeln des Stengels schwenkt etwas seitwärts ab, verläuft dann direkt in die fleischige Blütenstandsachse und ordnet sich dort zunächst zu einem elliptischen Ring. Infolge wiederholter Verzweigung ist ihre Anzahl in einem quer durch die Mitte der Blütenstandsachse geführten Schnitt (Abb. 71) bedeutend grösser als auf einem Querschnitt durch die Achsenbasis. Zur Spitze hin nimmt ihre Anzahl abermals ab, ebenso ihre Grösse. Man erkennt also bei *Acorus calamus* auch in der Blütenstandsachse die dem Dikotyledonentyp ähnliche ringförmige Anordnung der Leitbündel. Die Zellen des Achsenparenchyms sind weitlumig und sehr dünnwandig, die Interzellularen gross. Die Ölzellen fehlen hier wie auch in den Blüten völlig.

Das die Fortsetzung des Stengels bildende Hüllblatt ist hinsichtlich seines anatomischen Baues mit dem Endabschnitt eines Normalblattes vergleichbar, mit durchaus ähnlichem Grundgewebe und die Leitbündel umschliessenden Sklerenchymscheiden, die im äusseren Teil des Hüllblattes sogar kräftiger gebaut sind als in den entsprechenden Teilen eines Normalblattes.

### 6. Überblick über den Verlauf der Leitbündel beim Kalmus

Der Verlauf eines Leitbündels in der Kalmuspflanze lässt sich kurz durch die hier beigelegte schematische Abbildung 1 wiedergeben. Aus ihr ist zu sehen, dass das aus dem Blatt kommende Leitbündel also nicht unmittelbar, sondern erst im folgenden Internodium die Endodermis durchdringt. Die aus einem Seitenzweig des Wurzelstocks oder aus einer Wurzel kommenden Leitbündel laufen dagegen geradeswegs in den Zentralzylinder ein. Wenn sich der Wurzelstock verzweigt, reisst die Endodermis an zwei Stellen auf und bildet daraufhin die Endodermis der Seitenachse. Das Gewebe des Zentralzylinders der Hauptachse setzt sich also von der Endodermis und dem Perizykel umgeben





Abb. 1. Schematische Darstellung des Leitbündelverlaufs bei der Verzweigung des Wurzelstocks und beim Übergang in das Blatt und in die Nebenwurzel.

auch in den Seitenzweig hinein fort. Beim Übergang der Leitbündel in die Wurzel trennen sich die Gefässe aus dem übrigen Leitbündelgefüge und treten, zu einer unbestimmten Schar gehäuft, durch eine Öffnung in der Endodermis in die Wurzel ein, gruppieren sich aber schon vor dem Durchdringen der Wurzelstockrinde erneut, so dass ein einziges zentrales Leitbündel entsteht, in welchem die durch Verschmelzung entstandenen grossen Gefässe radiär geordnet sind, während die Siebteile den Raum zwischen diesen strahlenförmigen Xylemsträngen ausfüllen.

## IV. Das Auftreten des ätherischen Öls in der Pflanze

### A. DIE ÖLZELLEN

#### 1. Allgemeines

Das ätherische Öl findet sich bei *Acorus calamus* in speziell gebauten Ölzellen. Im Wurzelstock und in der Wurzel gibt es solche Ölzellen zumal im Parenchym, wo sich die Ölzelle gewöhnlich im Vereinigungspunkt dreier, bisweilen auch vierer Zellreihen befindet (Abb. 72).<sup>1</sup> Nur im äusseren Teil der Rinde sind die Ölzellen allseitig von stärkeführenden Zellen umgeben. In einer vollentwickelten Ölzelle ist das Zytoplasma völlig verschwunden und durch einen Öltropfen oder, in den allerältesten Zellen, durch einen Harzklumpen ersetzt. Letzteren begegnet man besonders reichlich in Pflanzenmaterial, das bei hoher Temperatur getrocknet wurde.

LEEMANN (1927, 1928) stellte fest, dass bei den meisten Pflanzen die Ölzellen zunächst durchaus den übrigen Zellen des Gewebes gleichen. Schon früh

<sup>1</sup> Alle in diesem Abschnitt wiedergegebenen Schnitte stammen aus frischem Pflanzenmaterial, das sich auch nach TUNMANN & ROSENTHALER (1931) am besten zum Untersuchen der Pflanzensekrete eignet.

bemerkt man aber in ihnen eine rasche Grössenzunahme des Kerns, der alsbald die Kerne der benachbarten Zellen erheblich an Grösse übertrifft. Nach DUFRENOY (1918) verändert sich die Plasmasubstanz alsbald auf Kosten des Zellkerns, wobei im Zytoplasma der Ausgangsstoff des ätherischen Öls gebildet wird. WEBER & DEUFEL (1951) haben bei *Achillea millefolium* und SPRECHER (1956) bei *Ruta graveolens* eine ähnliche Degeneration des Zellkerns in Verbindung mit der Ölzellenbildung festgestellt (vgl. S. 39).

Das mikroskopische Studium ätherische Öle führender Pflanzenteile war vom Beginn bis zu den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts hochaktuell. Viele Forscher haben auf diesem Wege versucht, den Bildungsort der ätherischen Öle in der Pflanze zu ermitteln. Dieser recht hoffnungslose Versuch führte zu widersprechenden Auffassungen, indem ein Teil der Forscher den Bildungsherd des ätherischen Öls in die Zellmembran verlegten, während andere ihn im Plasma erblickten. Von der ersteren Bildungsart sprachen schon HANSTEIN (1868), DE BARY (1877, p. 93) und HÖHLKE (1902); der bekannteste Vorkämpfer dieser Anschauung war aber TSCHIRCH (1888, 1889, 1893 a und b, 1908, 1914, 1921; TSCHIRCH & STOCK 1933), der den kategorischen Standpunkt vertrat, dass das ätherische Öl in der sog. resinogenen Schicht gebildet wird.

## 2. Die Theorien TSCHIRCHS von der Bildung der ätherischen Öle

Nach TSCHIRCH entsteht die resinogene Schicht so, dass schon verhältnismässig früh, ehe in der Zelle noch Öltropfen zu sehen sind, sich die innerste Schicht der Zellmembran zu verschleimen beginnt. Gleichzeitig damit nimmt der Zellinhalt allmählich eine feinkörnige Struktur an und verschmilzt mit der verschleimten Schicht, wonach die so gebildete resinogene Schicht ihre aktive Tätigkeit beginnt. In dieser Schicht vollzieht sich nach TSCHIRCH die letzte Phase der Ölbildung. Das hier gebildete Öl wandert nach dem Zellinneren, wo ihm Platz dadurch bereitet wird, dass das Plasma allmählich vollständig in die resinogene Schicht aufgeht.

TSCHIRCHS Auffassung von der Bildung der ätherischen Öle wird hauptsächlich durch LUTZ (1895), BIERMANN (1896, 1898), TUNMANN (1900, 1907, 1908, 1914), SOLEREDER (1907) und KLUG (1926) gestützt.

TSCHIRCH hat auch die Ölzellen von *Acorus calamus* mit Hilfe verschiedener Reagenzien, wie Osmiumsäure, Chloral, Glycerin u.a. untersucht. Das ätherische Öl entsteht nach ihm (TSCHIRCH & OESTERLE 1900, I, p. 79) auch bei dieser Pflanze aus der sich in der Zelle bildenden resinogenen Schicht. Das zitierte Werk bringt sogar eine Bildserie über die verschiedenen Entwicklungsstadien der Ölzelle. Demnach verdicken sich bei der Bildung der Ölzelle aus einer Parenchymzelle zunächst die an die Interzellularen grenzenden Teile der Zellwand. Dabei bildet sich je eine Membrankappe, die gegen das Zell-

innere hin durch eine resistente Haut, die sog. innere Haut, abgegrenzt ist. In dieser Kappe, die anfangs als resinogene Schicht fungiert, bildet sich nach TSCHIRCH das ätherische Öl. Die resinogene Schicht wiederum entstünde auch in den Ölzellen allgemein durch Verschmelzung der innersten Teile der Zellmembran mit dem Zellplasma (siehe die zitierten Werke des Autors). Wie sich TSCHIRCH diese Verschmelzung bei *Acorus calamus* gedacht hat, geht aus seinen Beschreibungen nicht klar hervor. Jedenfalls sagt er deutlich, dass die Bildung des Öls auch beim Kalmus in der Membran der Ölzelle erfolgt. Weiter sind nach ihm auch die die fertigen Ölzellen füllenden Tropfen von einer Haut, die er für Reste der inneren Haut hält, umgeben.

### 3. Widerlegung der Theorien TSCHIRCHS durch näheres Studium der Ölzellen beim Kalmus

In obigen Sinne habe ich nun mit Hilfe mehrerer verschiedenen Reagenzien<sup>1</sup> die Ölzellen beim Kalmus studiert. Ganz besonders habe ich mich darum bemüht, die Versuchsbedingungen und auch die Anwendung der Reagenzien so zu wählen, wie sie bei TSCHIRCH beschrieben sind. Um diesem Problem auf den Grund zu gehen, habe ich zunächst die Altersverhältnisse der Ölzellen untersucht und daraufhin die Theorien TSCHIRCHS von der Bildung des ätherischen Öls in einer besonderen resinogenen Schicht wenigstens an dem Kalmus widerlegt.

#### a. DIE VERSCHIEDENEN TYPEN DER ÖLZELLEN

Mit Osmiumsäure färbt sich das in der Zelle befindliche ätherische Öl braun, und zwar im allgemeinen um so dunkler, je älter das Öl ist. Dies bemerkte schon BIERMANN (1898) bei den Ölzellen von Laurazeen und Zingiberazeen. In Abb. 73 sind aus Querschnitten durch den Wurzelstock der Kalmuspflanze Ölzellen verschiedener Typen wiedergegeben. Die Zellen der Typen I—V färben sich im Osmiumsäurepräparat sehr langsam, zunächst hellgelb, dann allmählich gelbbraun. In diesen Zellen sieht man meistens auch im blossen Wasserpräparat neben grösseren Tropfen kleine, in sehr lebhafter Bewegung befindliche Tröpfchen, die sich hin und wieder mit den grösseren vereinigen. Die Typen VI—X färben sich bei Behandlung mit Osmiumsäure rascher und auch stärker; zumal die Typen IX und X färben sich ausserordentlich rasch und werden recht bald dunkelbraun, ja fast schwarz. In den Zellen der Typen I und II findet man neben dem Öl noch Stärkekörner; sie sind mithin als Vorstadien der eigentlichen Ölzellen zu betrachten. Die Ölzelle bildet sich so, dass sich in einer bestimmten stärkeführenden Parenchymzelle all-

<sup>1</sup> Diese wurden im allgemeinen nach den Vorschriften bei SCHNEIDER (1922) und FISCHER (1953) bereitet.

mählich ätherisches Öl anzusammeln beginnt. Danach zerfällt zuerst der Kern, und schliesslich verschwindet auch das Plasma, indem es immer mehr durch die zunehmende Ölmenge verdrängt wird. Das Endergebnis ist eine ausschliesslich mit Öl gefüllte Zelle, in der jedoch die Menge des Öls je nach dem Entwicklungsstadium der Pflanze und den äusseren Bedingungen einigermassen schwanken kann.

Beim Altern des Öls tritt stets reichliche Verharzung ein. Dies geschieht natürlich auch in der lebenden Pflanze, und darum ist die stärkere Färbbarkeit älterer Ölzellen mit Osmiumsäure wahrscheinlich gerade ein Ausdruck der reichlichen Verharzung. Echte Harzklumpen sind ja in frischem Pflanzenmaterial im allgemeinen nicht zu finden, in trockenem Material begegnet man ihnen dagegen oft, und zwar um so mehr, bei je höherer Temperatur die betreffenden Pflanzenteile getrocknet wurden.

Die Entwicklung einer Ölzelle lässt sich auch an der Zellmembran verfolgen, wie schon ZACHARIAS (1879) gefunden hat. Diese ist nämlich bei einer Ölzelle von der einer gewöhnlichen Parenchymzelle nicht wenig verschieden gebaut und zwar durch die Anwesenheit von Korksubstanz. Diese lässt sich durch Doppelfärbung mit Safranin und Anilinblau nachweisen, bei der die verkorkten Teile der Zellen sich rot färben. Die Wände der stärkeführenden Zellen bleiben dagegen ungefärbt. Auch Zellen, deren Inhalt sich mit Osmiumsäure nur sehr schwach färbte (Typen I—IV), nahmen bei der Behandlung nicht Farbe an. Die Membranen der ganz mit Öl gefüllten Zellen färbten sich immer, und dabei konnte festgestellt werden, dass in den Typen I—IV die Membranen überhaupt keine, in den Typen V und VI nur sehr wenig und in den Typen VII—X reichlich Korksubstanz enthielten. Ihre Menge nimmt also in dem Masse zu, wie sich auch der Öltropfen mit Osmiumsäure stärker färbt. In unserer Bilderreihe vertritt also Bild X den am stärksten verkorkten, zugleich aber auch am stärksten färbbaren Typ der Ölzellen, m.a.W. eine alte Ölzelle.

Diese Versuche bestätigen also die Auffassung, dass die Typen I—IV in Bildung begriffene Ölzellen darstellen, deren Membran sich noch nicht verkorkt hat. Die Verkorkung braucht jedoch nicht völlig parallel mit der Anfüllung der Ölzelle zu verlaufen.

#### b. PRÜFUNG DER WIRKUNG VERSCHIEDENER REAGENZIEN

Im ganzen habe ich die Wirkung folgender Reagenzien auf die Ölzellen des Kalmusrhizoms geprüft: Milchsäure, Osmiumsäure, Chlorzinkjod, Chloralglycerin, Alkannatinktur, Sudan III, Safranin, Anilinsulfat, Eosin und Anilinblau. Dazu wurde die Wirkung der bei der Herstellung verschiedener Reagenzien gebräuchlichen Lösungsmittel: Äthylalkohol, Aceton, Glykol, Glycerin und Eisessig in verschiedenen Konzentrationen besonders untersucht.

Besonders bei Gegenwart von Glycerin oder Glykol als Lösungsmittel werden in den Ölzellen oft sehr deutlich an Fäden und Häute erinnernde Gebilde sichtbar, aber auch mit Essigsäure und mit Chlorzinkjod wurden solche bisweilen beobachtet. Dies lässt sich aber keineswegs so deuten, dass die benutzten Reagenzien etwa in den Ölzellen der lebenden Pflanze bereits vorhandene Häutchen sichtbar machen, wie TSCHIRCH geltend gemacht hat, sondern meine Versuche zeigen vielmehr, dass die Häutchen gerade durch die Reagenzien hervorgerufen wurden. Ist es doch bekannt, dass an der Phasengrenze zweier oder mehrerer verschiedenen Stoffe oberflächenaktive Phänomene auftreten können. Besonders in der Grenzschicht zwischen Protoplasma und Reagenz sowie auch zwischen dem ätherischen Öl und verschiedenen organischen Reagenzien sind derartige Phänomene zu erwarten. Auf keinen Fall lassen sie sich als Beweis dafür denken, dass das Zellplasma durch eine Art Fäden und Brücken mit den in der innersten Schicht der Zellwand gebildeten Kappen in Verbindung steht, wie TSCHIRCH angegeben hat.

Zur weiteren Klärung der Existenz der von TSCHIRCH beobachteten Häute und Schichten in der sich entwickelnden Ölzelle wurde ein Querschnitt durch den Wurzelstock des Kalmus mit Chlorzinkjod behandelt, wobei sich sowohl die Innenfläche der Zellmembran als auch die Oberfläche der in der Zelle befindlichen Öltropfen rot färbten. Im Präparat erscheint dann der Öltropfen ganz wie von einer roten Haut umgeben. Gleichzeitig wird die Stärke der Parenchymzellen durch das Reagens gelöst, so dass die Zellmembranen und der Inhalt der Ölzellen besser hervortreten (Abb. 74). Zur Klärung der Natur der die Öltropfen umgebenden Haut wurde das so behandelte Präparat für etwa 15 Minuten in Alkohol gelegt. Jetzt wurden in der Ölzelle zerknittert aussehende Reste der Haut beobachtet (Abb. 75), die jedoch verschwanden, wenn das Präparat für weitere 5 Minuten wieder in Alkohol gelegt wurde. Wurden diese Versuche einige dutzendmal wiederholt, so konnte jedoch gefunden werden, dass jene »zerknitterten Häute« nur ganz zufallsbedingt erschienen. Gewöhnlich verschwindet der Zellinhalt zumal bei längerer Alkoholbehandlung ganz. Daraus wurde geschlossen, dass in der Ölzelle wohl kaum eine echte Haut existiert, sondern man es mit einem durch das Chlorzinkjod an der Phasengrenze zwischen Reagens und Öltropfen hervorgerufenen Phänomen zu tun hat. Die Beständigkeit der Haut in der Alkohollösung hängt offenbar schlechthin davon ab, ob der Alkohol vollständig in die Zelle eingedrungen ist und ihren Inhalt gelöst hat.

Es kann also als erwiesen gelten, dass beim Kalmus weder echte Kappenbildung noch die Bildung einer resinogenen Schicht bei der Umwandlung einer stärkeführenden Zelle in eine Ölzelle stattfindet. Das ätherische Öl dieser Pflanze kann also ebensowenig in einer resinogenen Schicht als in der Zellwand gebildet werden.

#### 4. Weitere Theorien über den Ort der Ölbildung

Schon ehe TSCHIRCH seine Theorie von der resinogenen Schicht vorlegte, hielten es viele Forscher für klar, dass die ätherischen Öle im Zytoplasma der Zellen gebildet werden (ZACHARIAS 1879; BEHRENS 1886; BERTHOLD 1886). Nach BERTHOLD (op.c.) gewahrt man die Öltropfen der sich bildenden Ölzelle zuerst in einer sackartigen Ausstülpung der Zellwand; sie ist von einem sehr dünnen, fast unsichtbaren Zellulosehäutchen umgeben, durch welches hindurch die Öltropfen sofort nach ihrer Bildung im Zytoplasma in die Ausstülpung hineindiffundiert sind. Erst nachdem der Nachweis erbracht werden konnte, dass die imbibierte Zellmembran auch lipophile Stoffe durchlässt (HELLER 1904; HANNIG 1930), wurde die Theorie TSCHIRCHS von der resinogenen Schicht in Frage gestellt (BEHRENS 1886; R. MÜLLER 1905; W. UNGER 1912; MEYER 1920, p. 307—384; HANNIG 1922, 1930; HABERLANDT 1924, p. 481, 490; CZAPEK 1913—21, p. 589; LEHMANN 1925; POPOVICI 1925; JANSONIUS 1927; LEE-MANN 1927, 1928; RIPERT 1927; BECKER 1931; FREY-WYSSLING 1935; DOETSCH 1937; K. MÜLLER 1939). Die obigen Autoren halten es auch sonst für natürlicher, dass sich die Ölbildung im Zytoplasma vollzieht, das ja den lebenden Bestandteil der Pflanze bildet, an den auch ihre Lebenserscheinungen überhaupt verknüpft sind.

MOENICKE (1924), ELLIAS (1929) und GILG, SCHÜRHOFF & ELLIAS (1930) haben bei verschiedenen Pflanzen gefunden, dass das Sekret in den die Ölzellen umgebenden Epithelzellen gebildet wird und aus diesen dann allmählich in die eigentlichen Ölzellen hinüberwandert. Auch VON GUTTENBERG (1928) ist der Ansicht, dass das ätherische Öl im Protoplasma entsteht, es wird aber gewöhnlich zuerst in den verschleimten Schichten der Zellwand aufgelagert, aus denen es dann beim Anwachsen seiner Menge wieder in das Protoplasma übertritt, das dann allmählich vor ihm weicht. Der Autor hält es für natürlich, dass sich TSCHIRCH den Entstehungsort der ätherischen Öle in einer resinogenen Schicht denkt, weil ja das Öl meistens gerade in den verschleimten Schichten zuerst nachweisbar ist. TUNMANN & ROSENTHALER (1931) wiederum erwähnen, dass, wenn sich die ätherischen Öle der Pflanzen in Ölzellen befinden, in diesen die resinogene Schicht nicht sicher erkennbar ist. Handelt es sich um ätherische Öle in Sekretbehältern, so schliesst sich TUNMANN (1900, 1907, 1908, 1914) völlig der Ansicht TSCHIRCHS bezüglich der Existenz der resinogenen Schicht an.

RIVETT (1908), LEWITSKY (1913), MAZURKIEWICZ (1913), MOREAU (1915) und OSSOWSKY (1927) hinwieder erklären, dass die ätherischen Öle durch Vermittlung kleiner sog. elaiogener Körnchen im Plasma gebildet werden. PAECH (1950, p. 135, 1952) fand bei *Asarum europaeum*, dass in den künftigen Ölzellen neben kleinen Öltropfen auch stark lichtbrechende Körnchen zu sehen sind,

die sich sogar mit Wasser aus den Zellen lösen lassen. Im Laufe des Sommers verschwinden diese Körnchen und die Öltropfen wachsen an. Wahrscheinlich werden die ersteren nach und nach in ätherisches Öl umgewandelt.

LEHMANN (1925) hat die Ölzellenbildung bei vielen Pflanzen untersucht und gefunden, dass im Protoplasma oft kleine, nicht selten gelbliche Tropfen zu sehen sind, die als die Grundsubstanz des eigentlichen Sekrets betrachtet werden können. Diese wandern alsbald in die innerste Schicht der Zellwand, wo sich nach dem Autor die letzte Phase der Sekretbildung abspielt. Beim Zunehmen des Sekrets vermindert sich das Zellplasma entsprechend, so dass schliesslich das Sekret allein das ganze Zellinnere erfüllt.

Die oben zitierten Untersuchungen geben uns indessen nicht einen völlig festen Anhaltspunkt dafür, wo in der Pflanze die ätherischen Öle eigentlich gebildet werden. Erstens kommen die ätherischen Öle bei den verschiedenen Pflanzenarten an recht verschiedenen Stellen vor. In den Kronblättern gibt es meistens keine Sekretbehälter oder auch nur einmal vereinzelte Ölzellen, sondern das Öl ist in ihnen als solches dem Zellplasma beigemischt. Bei vielen Pflanzen befinden sich die ätherischen Öle entweder in schizogen oder lysigen entstandenen Sekretbehältern oder Sekretgängen, wiederum bei anderen, wie eben beim Kalmus, sind sie in besonderen Ölzellen deponiert. Diese gelten im allgemeinen als einfachere Gebilde im Vergleich zu den Sekretbehältern. Beide gibt es sowohl innen als auch an der Oberfläche der Pflanze (Drüsenhaare). Es ist demnach von vornherein auch gar nicht zu erwarten, dass das Öl, wie man allgemein anzunehmen geneigt ist, bei allen Pflanzen auf gleiche Weise gebildet werden könnte.

##### *5. Vorkommen der Ölzellen in verschiedenen Teilen der Pflanze*

Zur Klärung der Ölbildung in der Pflanze wird es notwendig, auch durch Gehaltsbestimmungen das Vorkommen der Öle in den verschiedenen Teilen der lebenden Pflanze zu untersuchen. Eine präliminäre Auffassung davon erhält man jedoch schon durch Beobachtungen über das zahlenmässige Vorkommen der Ölzellen in den verschiedenen Teilen der Pflanze. Hinsichtlich der Labiaten, bei denen die Ölzellen in Form von Drüsenhaaren an der Blattoberfläche vorkommen, halten manche Forscher es für möglich, den Gehalt an ätherischem Öl durch Abzählen der Drüsenhaare annäherungsweise zu bestimmen (SCHLEMMER & SPRINGER 1938; BODE 1940; HOCKING & EDWARDS 1943; SCHRATZ & SPANING 1944; SCHRATZ & WIEMANN 1949; WEILING 1951; BEDAUX 1952; KOELLE 1952, 1953 a und b; HEGNAUER 1954; GRAHLE 1955; LEMLI 1955); selbstverständlich ist aber der tatsächliche Ölgehalt auch vom Füllungsgrad der Ölzellen abhängig.

Beim Kalmus fehlen die Ölzellen nur im Blütenstand. Im Wurzelstock ist ihre Menge am grössten, sie schwankt jedoch einigermassen in verschiedenen

Teilen des Rhizoms. Zur Ermittlung der relativen Anzahl der Ölzellen im Wurzelstock wurden diese aus trockenem Pflanzenmaterial an gleich dicken mit Osmiumsäure behandelten Mikrotomschnitten einerseits durch lange und anderseits durch kurze Internodien des Wurzelstocks je  $1 \text{ mm}^2$  der Querschnittsfläche gezählt. Als Ölzellen wurden alle in Abb. 73 wiedergegebenen Zelltypen, also auch die in Bildung begriffenen Ölzellen, gerechnet. Die Zählung wurde innerhalb eines bestimmten, im Präparat beiderseits mit einem

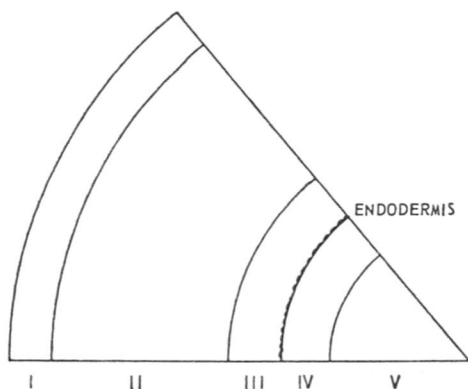


Abb. 2. Zoneneinteilung des Kalmusrhizomquerschnitts zur Ermittlung der Dichteverteilung der Ölzellen.

Haar abgegrenzten Sektors durchgeführt, das seinerseits in konzentrische Zonen eingeteilt war: I = das dichte Gewebe unter der Epidermis, II = das lockere Rindenparenchym, III und IV = das an Leitbündeln reiche Gewebe unmittelbar beiderseits der Endodermis und V = das Parenchym des Zentralzylinders (Abb. 2). Die im Präparat markierten Gebiete wurden gemessen und ihr gesamter Flächeninhalt auf dem Querschnitt berechnet. Es wurden je drei Schnitte aus den langen und den kurzen Internodien genommen und für beide Gruppen der Mittelwert berechnet. Die Zählungen ergaben für die langen Internodien durchschn. 7.4 und für die kurzen Internodien durchschn. 9.8 Ölzellen je  $1 \text{ mm}^2$ . Am reichlichsten gab es Ölzellen in den Zonen I und III–IV, weniger in der an grossen Interzellularen reichen Zone II; so wurden für die langen Internodien 3–6 und für die kurzen 6–9 Ölzellen je  $1 \text{ mm}^2$  gefunden. Einen Gesamtüberblick über die Ergebnisse der Zählungen bringt die Tabelle 1. Als ein interessantes Ergebnis möge erwähnt werden, dass in der Zone I der langen Internodien die Ölzellen dichter ( $20\text{--}25$  je  $\text{mm}^2$ ) als im Zonenpaar III–IV ( $8\text{--}14$  je  $\text{mm}^2$ ) liegen, während in den kurzen Internodien dieser Unterschied viel geringer ist (I:  $14\text{--}18$ , III–IV:  $10\text{--}16$  je  $\text{mm}^2$ ). Die Ölzellen scheinen also in den kurzen Internodien gleichmässiger auf die verschiedenen Zonen verteilt zu sein als in den langen.

Auch in den Knospen des Wurzelstocks, und zwar in dem den Vegetationspunkt umgebenden Gewebe, wurden Ölzellen viel reichlicher als anderwärts im Wurzelstock vorgefunden. Quantitative Berechnungen waren aber schwer auszuführen, weil die Ölzellen hier in verhältnismässig unbestimmten Gruppen auf ein sehr begrenztes Gebiet zusammengedrängt vorkommen. Sowohl hier wie in den übrigen Teilen des Wurzelstocks war unter den Ölzellen der Typ V



Tabelle 1

Durchschnittliche Verteilung der Sekretzellen  
in Querschnitten durch den Wurzelstock

Zone	Sekretzellen auf dem ganzen Querschnitt		Sekretzellen je mm <sup>2</sup>
	Anzahl	%	
a. Lange Internodien			
I	229	21.3	22.5
II	411	38.2	4.7
III	188	17.5	9.3
IV	167	15.5	12.1
V	80	7.5	5.7
b. Kurze Internodien			
I	108	12.7	16.6
II	343	40.3	7.4
III	141	16.5	11.2
IV	142	16.7	14.1
V	118	13.8	9.0

Tabelle 2

Durchschnittliche Anzahl der Sekretzellen in  
Querschnitten durch verschiedene Teile des Blattes

Entfernung des Schnittes vom Wurzelstock cm	Sekretzellen je mm <sup>2</sup>	Entfernung des Schnittes von der Blattspitze cm	Sekretzellen je mm <sup>2</sup>
0	21.3	0.2	3.0
1	14.1	0.5	5.7
2	10.4	1	5.2
3	9.9	2	5.2
4	9.3	3	5.3
5	8.8	4	5.2
6	6.3	5	5.3
7	4.7	6	6.1
8	4.4	7	6.3
9	3.9	8	6.3
10	3.5	9	6.7
11	2.1	10	5.5
12	1.1	11	1.9
13	0.7	12	1.1
14	0.3	13	0.4
15	0.1	14	0.4
—	—	15	0.1
—	—	16	0.1

der Abb. 73 meistens vorherrschend; alle jüngeren und auch älteren Typen waren weit spärlicher vertreten.

Über die Verteilung der Ölzellen im Kalmusblatt gibt Tab. 2 guten Aufschluss. Die Werte geben die Anzahl der Ölzellen auf 1 mm<sup>2</sup> des Blattquerschnitts an, ermittelt durch Abzählen der Zellen auf je zehn in verschiedene Teile des gleich dicken Schnittes verlegte Sichtfelder des Mikroskops aus Querschnitten, die in verschiedenen Entfernungen vom Wurzelstock der ganzen Länge des Blattes entlang genommen wurden, und Umrechnen des gefundenen Mittelwertes auf 1 mm<sup>2</sup>. Ein solches Vorgehen wird dadurch ermöglicht, dass die Ölzellen im Blattquerschnitt gleichmässig verteilt vorkommen. Die Zahlen der Tabelle sind Mittelwerte von drei 110–130 cm hohen Blättern des Kalmus. Man sieht, dass die Menge der Ölzellen im unteren Teil des Blattes dem Wurzelstock am nächsten am grössten ist und von da nach oben hin gleichmässig abnimmt, so dass man etwa 15 cm vom Wurzelstock Ölzellen nur noch ganz zufällig begegnet. Erst wenn man in die gleiche Entfernung, also etwa 15 cm, von der Blattspitze kommt, beginnen sie wieder aufzutreten, doch wächst ihre Menge hier nicht gleichmässig an, sondern bleibt ungefähr auf den letzten zehn Zentimetern des Blattes annähernd gleich.

## B. DER ÖLGEHALT

### 1. Der Ölgehalt der Droge (*Rhizoma calami*)

Der Ölgehalt des getrockneten Kalmusrhizoms, der Droge *Rhizoma calami*, ist ein Ausdruck für die Qualität der Droge. Er wechselt in der Droge recht viel. Nach GILDEMEISTER & HOFFMANN (1956, IV, p. 433) enthält das Rhizom 1.5–4.8 % ätherisches Öl, GUENTHER (1948–52, VI, p. 110) wiederum gibt seine Menge mit 0.94–4.63 % an. Laut ihm ist im europäischen Rhizom nach französischen Bestimmungen 0.94–2.2 % ätherisches Öl gefunden worden, während KOFLER (1935) im europäischen Rhizom einen Ölgehalt von etwa 3.4 % feststellt. Als Ölgehalt aus Japan eingeführter Rhizome nennen GUENTHER (op.c.) 4.63 % und GILDEMEISTER & HOFFMANN (op.c.) etwa 5 %, während nach ASAHINA (1906) aus dem japanischen Kalmus nur 3 % ätherisches Öl gewonnen sind. Das amerikanische Rhizom enthält nach American Pharmaceutical Association 1.1–1.4 % Öl, Fritsche Brothers Inc., New York (GUENTHER op.c.) haben aber 3.3 % gefunden. RUSSELL (1915) untersuchte verschiedene amerikanische Kalmusproben und fand 0.638, 0.95 und 1.493 % ätherisches Öl. Für den indischen Kalmus fanden RAO, SUDBOROUGH & WATSON (1925) einen Ölgehalt von 1.5–3.5 %, KELKAR & RAO (1934) in einer Probe 2.8 % und QUDRAT-I-KHUDA, MUKHERJEE & GHOSH (1939) sogar 8 %.

Für die von mir nach dem Mikrodestillationsverfahren von MORITZ—KARMA untersuchten Kalmusproben wurden folgende Ölgehalte gefunden:

- a) Turku, Fluss Aurajoki, Herbst 1951. Bei Zimmertemperatur getrocknet und unmittelbar danach bestimmt ..... 3.76 %
- b) Ebendort, Juni 1955. Bei Zimmertemperatur getrocknet und danach 1 Jahr als Ganzdroge in Glasbüchse aufbewahrt 3.55 %
- c) Ebendort, Juni 1953. Bei Zimmertemperatur getrocknet und danach 3 Jahre als Ganzdroge in Glasbüchse aufbewahrt .. 3.10 %
- d) Polen. Gespalten, aber unentrindet etwa 3 Jahre in Plastiktüte aufbewahrt ..... 2.60 %
- e) Polen. Wie zuvor, aber entrindet ..... 1.90 %
- f) Indien. Unmittelbar nach dem Eintreffen bestimmt. In mehreren Ölzellen ein Harzklumpen ..... 4.80 %
- g) Dieselbe Droge, 3 Jahre als Ganzdroge im Holzkasten aufbewahrt ..... 4.00 %
- h) Apotheksdroge, grob gepulvert im Holzkasten aufbewahrt .. 2.45 %
- i) Ebenso ..... 1.85 %

Beim Ausführen der Bestimmung aus der Ganzdroge wurde eine 10—20mal grössere Menge gepulvert (pulvis grossus), als zu einer Bestimmung nötig war, und die Bestimmung unmittelbar danach aus etwa 4—5 g vorgenommen.

Die Unterschiede der in verschiedenen Teilen der Welt gefundenen Werte erklären sich auf mehrerlei Weise. Erstens sind die Bestimmungen nach verschiedenen Verfahren ausgeführt worden, die nicht wenig voneinander abweichende Werte liefern. KOFLER & KRÄMER (1931), ANNA BODI (1943) und SCHNIDERSCHITSCH (1943) haben gefunden, dass Bestimmungen aus grob gepulverter Droge einen höheren Ölgehalt ergeben als Bestimmungen aus ganzem bzw. aus fein gepulvertem Rhizom. Zumal die in der älteren Literatur enthaltenen Angaben über den Ölgehalt der Kalmusdroge können nicht den neueren Werten an die Seite gestellt werden, denn vor Einführung des Rückflussprinzips bei den Bestimmungen liess sich der Ölgehalt der Proben nicht exakt bestimmen, sondern die Werte fielen stets viel zu niedrig aus. Namentlich in betreff des Kalmus ist dieser Unterschied fühlbar, denn das Kalmusöl lässt sich mit Wasserdampf nur träge aus der Droge übertreiben, weshalb die Destillation sehr grosse Wassermengen benötigt, sofern man sich dabei nicht des Rückflussprinzips bedient.

Der Ölgehalt der Droge hängt auch recht viel von der Art der Lagerung ab, wie es u.a. auch die oben mitgeteilten Ergebnisse meiner Bestimmungen zeigen. KOFLER (1935) untersuchte gründlich den Ölgehalt europäischer Kalmusdrogen und fand im frischgetrockneten Rhizom 3.4 % ätherisches Öl, während im länger gelagerten Rhizom der Ölgehalt sogar unter 0.5 % sinken konnte. Aus der in gepulverter Form gelagerten Droge verflüchtigt sich das Öl bald, so dass nach einigen Jahren nur noch ein Teil der ursprünglichen

Ölmenge vorhanden ist, im ungeschälten Rhizom wiederum hält sich der Ölgehalt mehrere Jahre hindurch ohne grosse Veränderungen. In der gepulverten Handelsdroge schwankte der Ölgehalt im allgemeinen zwischen 0.8 und 2.25 %. ANNA BODI (1943) fand in der Ganzdroge Werte zwischen 2.4 und 3.3 % und sagt, dass die Art des Trocknens den Ölgehalt der Droge entscheidend beeinflusst. SENOV (1936) wieder hat den Ölgehalt der russischen im Frühjahr eingesammelten Droge zu nur 0.4 % bestimmt, während er in der Sommerdroge 1.82 % ätherisches Öl gefunden hat.

## 2. Der Ölgehalt im Verhältnis zur Polyploidie

Anderseits lässt sich der verschiedene Ölgehalt auch durch die Herkunft der Droge erklären.

WULFF (1946) fand bei der diploiden Rasse des *Acorus calamus* 2.17 %, bei der triploiden 3.12 % und bei der tetraploiden Rasse 6.82 % ätherisches Öl. Der Autor hat die Freundlichkeit gehabt, mir aus seinen Kulturen der verschiedenen Chromosomenrassen des Kalmus Rhizomproben zuzusenden. Ich

T a b e l l e 3

Ölgehalt der verschiedenen Chromosomenrassen von *Acorus calamus*

Rasse	Einwage g	Ätherisches Öl		d 20°	Ölgehalt der Droge %	Trocken- substanz %	Ölgehalt auf Trocken- substanz bezogen, %
		ml	g				
2n = 24	4.00	0.112	0.109	0.9699	2.73	91.00	3.00
2n = 36	4.00	0.156	0.152	0.9730	3.80	90.87	4.18
2n = 48	4.00	0.234	0.228	0.9725	5.70	90.75	6.28

habe diese Proben untersucht. Tab. 3 zeigt die Resultate einer solchen Bestimmung. Als Mittelwert von 5 Proben wurden folgende Ölgehalte gefunden.

2n = 24	2.96 %
2n = 36	4.10 %
2n = 48	6.27 %

Die Abweichungen von den entsprechenden Werten bei WULFF können davon herrühren, dass mir nur einige Rhizomstücke zur Verfügung gestanden haben und der Ölgehalt eines solchen einzelnen Rhizomstücks stets einigermaßen vom Durchschnittswert des ganzen Rhizoms abweichen kann. Im ganzen liefert das von mir angewendete Bestimmungsverfahren einigermaßen höhere Werte als die in Deutschland gebräuchlichen Verfahren, besonders wenn alle von mir als notwendig nachgewiesenen methodischen Korrekturen beachtet werden. Zu völlig exakten Werten kommt man jedoch nicht mit trockenem Pflan-

zenmaterial, weil sich ja der Ölgehalt bei der Trocknung je nach Umständen verschieden verändern kann. Auch meine eigenen Bestimmungen bestätigen indes die Beobachtungen WULFFs betreffs des Verhältnisses des Ölgehalts zur Chromosomenzahl der Pflanze.

Bei *Acorus gramineus* haben KIMURA (1926) 0.5—0.9 %, WULFF (1946) 0.7 % ätherisches Öl gefunden.

Weil in Ostasien Kalmuspflanzen mit so verschiedenem Ölgehalt vorkommen (vgl. S. 9), erscheint es natürlich, dass der Ölgehalt der japanischen Droge schwankt, denn das Einsammeln geschieht ja nicht unter Berücksichtigung der Rassenzugehörigkeit, ja kaum wohl einmal der Artzugehörigkeit. Ebenso können die verschiedenen Ölgehalte des Kalmusrhizoms erklärt werden, zu denen die indischen Untersucher gekommen sind. Auch die ausnahmsweise niedrigen Werte der amerikanischen Droge sind dadurch erklärlich, dass sie von der dort häufigsten diploiden Rasse des *Acorus calamus* stammen.

Als interessanter Umstand möge erwähnt werden, dass die Beziehung des Gehalts an ätherischem Öl zur Chromosomenzahl auch bei *Majorana hortensis* untersucht worden ist, bei der KOELLE (1953 b) eine ganz entgegengesetzte Ordnungsfolge als beim Kalmus gefunden hat, indem nämlich die diploide Rasse 1.8—2 %, die tetraploide aber nur 0.8—0.9 % ätherisches Öl enthält. Nach ILSE ESDORN (1953 b) erhöht Tetraploidie den Ölgehalt beim Kümmel, während bei *Pelargonium* nach Untersuchungen von URINSON (1936) Veränderungen in der Zusammensetzung des Öls und bei *Ocimum canum* eine Erhöhung des Camphergehalts festgestellt wurde.

Im ganzen ist also festzustellen, dass zwischen dem Ölgehalt und der Chromosomenzahl verschiedener Polyploidie-Rassen ölführender Pflanzen kein einheitliches Verhältnis besteht.

### 3. Der Ölgehalt der verschiedenen Teile der Pflanze

Was die frische Pflanze betrifft, so kennt man ihren Ölgehalt weit weniger als den der Droge *Rhizoma calami*. RUSSELL (1915) untersuchte den Ölgehalt der frischen Blätter vom amerikanischen *Acorus calamus* und fand in ihnen 0.123 % ätherisches Öl. Das Bestimmungsverfahren wird von ihm aber nicht näher angegeben, ebenso nicht die Behandlungsweise des Materials vor der Bestimmung. Den Ölgehalt bezieht er auf das Frischgewicht des betreffenden Pflanzenteiles, was ja gleichfalls nicht ganz richtig ist, verändert sich doch das Frischgewicht schon während der Behandlung infolge der Verdunstung. Darum ist bei der Bestimmung der ätherischen Öle aus frischen Pflanzenteilen immer auf die Behandlung des Pflanzenmaterials Bezug zu nehmen.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Bestimmungen des Ölgehalts frischer *Acorus*-Pflanzen sind im Laboratorium des Wasserwerkes von Halinen in Turku ausgeführt worden. In den meisten Fällen ist eine Kontrollbestimmung durchgeführt worden, in einigen musste aber darauf verzichtet werden, weil die Erzielung vergleichbarer Werte ein rasches Arbeiten erfordert, ehe sich der Ölgehalt in der Pflanze eventuell verändert.

Da der Wassergehalt in der frischen Kalmuspflanze erheblichen Schwankungen unterworfen sein kann, ist es unmöglich, wirklichkeitstreue und untereinander einwandfrei vergleichbare Werte zu erzielen, wenn der Ölgehalt nicht auf das Trockengewicht der Probe bezogen wird. Auch die Vorbehandlung der Probe kann in dieser Hinsicht zu beträchtlichen Fehlern führen, denn z.B. mit einem bei Regenwetter eingesammelten Material gerät leicht ungehöriges Wasser mit in die Bestimmung, und das Ausgangsmaterial kann dadurch viel wasserhaltiger sein, als wenn die Probe an einem sonnigen und trocknen Tage gesammelt wurde. Es ist unmöglich, die Proben so zu trocknen, dass sie auch nur annähernd genau dem natürlichen Frischzustand entsprechen.

Zur Bestimmung des Ölgehalts in frischem Pflanzenmaterial für die vorliegende Untersuchung wurde stets mindestens das Zehnfache des nötigen Materials zerschnitten, sorgfältig durchgemischt und aus dieser Menge je eine Probe für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Ölgehalts genommen. Der Ölgehalt wurde nach dem vorgenannten Mikrodestillationsverfahren von MORITZ—KARMA unter genauer Beachtung des Ölverlustes sowie des Xylolverlustes bestimmt (vgl. S. 72—81). Die Ergebnisse sind stets in Prozenten vom Trockengewicht der Probe angegeben. Alle untersuchten Proben stammen aus dem grossen Kalmusbestand unterhalb der Stromschnelle Halisten Koski im Fluss Aurajoki in Turku.

Weil der Ölgehalt in frischen Pflanzenteilen oft nicht 1 % vom Frischgewicht erreicht, waren jedesmal so grosse Mengen des Materials nötig, dass der Drogenbehälter des kleinen MORITZ—KARMA-Mikrodestillators dazu nicht ausreichte. Darum wurde vornehmlich der grosse Apparat benutzt (vgl. S. 73).

Das Material wurde sofort nach dessen Einsammlung sortiert, und zwar so, dass die Bestimmung getrennt von den aus kurzen und aus langen Internodien bestehenden Wurzelstockteilen ausgeführt werden konnte. Ferner wurden die lebensfähigen Teile des Rhizoms, sein blattragendes Ende und die Knospen besonders sortiert. Auch die alten, bald zerfallenden Teile des Wurzelstocks wurden zu einer besonderen Gruppe abgeteilt und der Ölgehalt aus allen so erhaltenen Teilmaterialien besonders bestimmt.

Auch das Blattmaterial wurde unmittelbar nach dem Einsammeln auf die Weise sortiert, dass die Blätter in drei Stücke, einen etwa 15 cm langen Endab-

Tabelle 4

Ölgehalt in verschiedenen Teilen der Kalmuspflanze

	Einwage g	Ätherisches Öl ml	g	d 15°	Ölgehalt des frischen Pflanzen- teiles, %	Trocken- substanz %	Ölgehalt auf Trocken- substanz bezogen, %
Rhizom	14.51	0.136	0.132	0.9720	0.911	23.33	3.91
Blätter							
a) Basis	32.3	0.116	0.114	0.9815	0.353	14.14	2.50
b) Mitte	150.0	0.173	0.167	0.9629	0.111	16.89	0.66
c) Spitze	48.0	0.329	0.317	0.9629	0.660	29.10	2.27
Blütenstand	220.0	0.015	0.015	—	0.007	19.25	0.04

schnitt, einen etwa 10 cm langen Basalabschnitt und den Mittelabschnitt, zerschnitten wurden. Aus diesen wurde dann der Ölgehalt getrennt bestimmt.

Tab. 4 zeigt den Ölgehalt in den verschiedenen Teilen der Kalmuspflanze (vgl. auch S. 45).

#### 4. Äussere Beeinflussung der Bildung von ätherischen Ölen

##### a. KLIMA

Der Einfluss des Klimas auf die Bildung von ätherischem Öl in der Pflanze ist das Ergebnis der Zusammenwirkung mehrerer Faktoren, wie des Lichtes, der Temperatur, des Windes sowie der Luft- und Bodenfeuchtigkeit. Es ist darum unmöglich ohne weiteres zu entscheiden, ein wie beschaffenes Klima für die Ölbildung am vorteilhaftesten ist.

Über den Einfluss des Klimas auf die Bildung der ätherischen Öle und überhaupt der Wirkstoffe der Drogen spricht schon SCHÜBELER (1886—88, I, p. 169—184), indem er annimmt, dass bei manchen Pflanzen solche Wirkstoffe um so reichlicher gebildet werden, je nördlicher man kommt. KARMA (1952) hat in einigen finnischen Drogen: *Fructus juniperi*, *Rhizoma calami*, *Fructus carvi*, *Herba thymi*, *Radix valerianae* und *Flos chamomillae*, reichlicher ätherisches Öl als in den entsprechenden mitteleuropäischen Drogen gefunden. (Vgl. auch KARMA & ELSA VITIVUORI 1950). HECHT (1942) nebst HECHT, HIMMELBAUR & KOCH (1932) berichten, dass in den Alpen der Gehalt von *Valeriana officinalis* an ätherischem Öl um so grösser ist, je höher man kommt, während sich *Mentha piperita* ganz entgegengesetzt verhält. FLÜCK (1943, 1955) und seine Schule haben den Einfluss des Alpenklimas auf den Ölgehalt der Pflanzen in verschiedenen Höhenlagen untersucht und gefunden, dass sowohl die Blätter von *Mentha piperita* als auch die Sprosse von *Thymus vulgaris* in 940 m Höhe am reichlichsten Öl enthielten. In Kulturen unter- und oberhalb dieser Höhe produzierten beide Pflanzenarten spärlicher ätherisches Öl. *Peucedanum*

*ostruthium* zeigte in 940 m Höhe gleichfalls einen maximalen Ölgehalt. Bei *Achillea millefolium* wiederum wurde der höchste Ölgehalt in niederen Lagen gefunden, während *A. moschata*, eine typische Alpenpflanze, das meiste Öl im Höhenbereich von 1250—1440 m produziert. Die Früchte von *Carum carvi* und *Petroselinum sativum* sind um so ärmer an ätherischem Öl, je höher man kommt. Dagegen befindet sich der Ölgehalt in den Früchten von *Angelica archangelica* bis 800 m aufwärts im Anstieg.

Dass der Ölgehalt bei einer Pflanzenart mit der Höhenlage in entgegengesetzter Richtung als bei einer anderen verändert wird, ist durch verschiedene Anpassung an das Klima erklärbar, wenn man davon ausgeht, dass die Bildung von ätherischem Öl bei reger Lebenstätigkeit der Pflanze zunimmt (vgl. S. 50). Die Annahme, dass unter verschiedenen klimatischen Zuständen, hier also in verschiedenen Höhenlagen, voneinander abweichende Ökotypen einer Art gebildet werden, die sich voneinander durch ungleich lebhaftere Ölbildung unterscheiden, vermag die erwähnte Gegensätzlichkeit nicht erschöpfend zu erklären.

#### b. LICHT

Der Lichteinfluss auf die Ölbildung in der Pflanze wurde schon von MESNARD (1896) und PASSY (1897) untersucht und etwas später fanden CHARABOT (1901) sowie CHARABOT & HEBERT (1903, 1904 a und b), dass der Ölgehalt am höchsten war, wenn die Pflanze während längerer Zeit dem Licht ausgesetzt wurde. Nach den Autoren ist die Ölbildung eng mit der Funktion des Chlorophylls in der Pflanze verknüpft. LUBIMENKO & NOVIKOV (1914) haben bei *Ocimum basilicum* und RABAK (1916) bei *Mentha piperita* den Ölgehalt von Sonnenexemplaren mit dem von Schattenexemplaren verglichen und ihn bei den ersteren etwas höher gefunden. Zu dem gleichen Ergebnis kam RABAK (1921) an *Artemisia absinthium*, und BODE (1940) hat bei *Salvia officinalis* feststellen können, dass die Anzahl der Drüsenhaare in den verschiedenen Teilen der Pflanze bei Sonnenexemplaren vom Juni bis August höher als bei Schattenexemplaren ist, und dementsprechend ist auch die Menge des ätherischen Öls bei den ersteren grösser, während das Verhältnis im Herbst (August—November) umgekehrt ist. AHLGRIMM (1956) wiederum hat gefunden, dass bei *Mentha piperita* die Ölbildung reichlicher ist, wenn die Pflanzen dem Sonnenlicht ausgesetzt werden.

BEDAUX (1952) und HEGNAUER (1954) haben nachweisen können, dass grössere Lichtintensitäten bei längerer Einwirkung im allgemeinen die Ölbildung fördern. Schon MALOWAN (1932) stellt fest, dass Sonnenpflanzen im allgemeinen mehr ätherisches Öl enthalten als Schattenpflanzen, und SCHRATZ & SPANING (1943) bestätigen diese Befunde durch ihre Untersuchungen an verschiedenen Rassen von *Mentha piperita* und *Ocimum basilicum*, KOELLE (1952,



1953 a) wiederum an *Majorana hortensis*, und LANGSTON & LEOPOLD (1954) halten *Mentha piperita* für eine Langtagspflanze und haben gefunden, dass die Menge der Drüsenhaare auf der Blattunterseite mit der Länge des Tages wächst. BRAUN (1939) wiederum konstatierte, dass schon eine halbstündige UV-Belichtung (3650 Å) ausreichte, um bei *Thymus vulgaris* und *Mentha crispa* einen Niedergang der Ölbildung hervorzurufen. Allzu starkes oder hinsichtlich seiner Frequenz ungeeignetes Licht beeinträchtigt also ganz offenbar die Bildung der ätherischen Öle, während mässiger Lichtgenuss für dieselbe förderlich ist.

CHARABOT & HEBERT (1904 b) machten u.a. die Beobachtung, dass bei Etiolierung der Pflanze auch ihr Gehalt an ätherischem Öl abnimmt. Dies kann natürlich zum Teil auf Lichtmangel beruhen, lässt sich aber auch durch scheinbar verminderte Ölbildung infolge des starken Längenwachstums erklären.

#### C. TEMPERATUR

RABAK (1924) untersuchte während zehn Jahre den Einfluss der Temperatur auf die Bildung des ätherischen Öls bei *Artemisia absinthium* und fand, dass in warmen Sommern stets ein höherer Ölgehalt beobachtet wurde. MIKHAŁOV (1929) und CHOTIN (1950) ihrerseits beobachteten bei *Mentha piperita* eine positive Korrelation zwischen Temperatur und Ölbildung, und PAECH (1952) hat dies an *Asarum europaeum* sogar experimentell bestätigen können, indem er fand, dass in den Blättern und Blüten von Pflanzen, die im Laboratorium bei 2—5°, 10—15° und 25—26° C gezogen wurden, um so mehr ätherisches Öl gebildet wurde, je höher die Temperatur war.

Schon bei oberflächlicher Betrachtung kann festgestellt werden, dass die Xerophyten im allgemeinen reichlich ätherische Öle enthalten, während solche bei den Mesophyten seltener zu finden sind. MCNAIR (1932) hat auf Grund taxonomischer Daten festgestellt, dass es in den Tropen und Subtropen mehr ätherisches Öl führende Pflanzen gibt als in temperierten Gebiete. DIXON (1898), TEODORESCO (1923), HEILBRONN (1950), HAFEZ & GAMIL (1952) sowie ROVESTI (1952) behaupten, dass die ätherischen Öle transpirationshemmend wirken und so die Xerophyten vor allzu grossem Wasserverlust schützen. TYNDALL (1867), ADAMS (1922), NICOL (1932) sowie AUDUS & CHEETHAM (1940) wiederum meinen, dass die ätherischen Öle bei ihrer Verdunstung so viel Wärme binden, dass sie die Wüstenpflanzen dadurch vor dem Hitzetod schützen. Gegen diese Auffassungen spricht jedoch der Umstand, dass die Pflanzen im allgemeinen so geringe Mengen Öl abgeben, dass eine Kühlwirkung auf der Blattoberfläche, hinreichend zu einer merkbaren Beeinflussung der Transpiration, dadurch nicht zustande kommt; auch scheint es unmöglich, dass diese Kühlwirkung so gross werden könnte, dass sie einen Schutz gegen die Sonnenstrahlung zu bieten vermöchte.

Auch SPERLICH (1939, p. 18) stellt fest, dass bisher durch keinen Versuch handgreiflich genug gezeigt werden konnte, dass die ätherischen Öle den Pflanzen tatsächlich Schutz gegen Erhitzung bzw. Wasserverlust bieten.

Von den oben erwähnten neuesten Untersuchungen werfen jedoch die Beobachtungen HEILBRONNS (op.c.) ein völlig neues Licht auf diese Frage. Der Verfasser hat nämlich zeigen können, dass beim Verdunsten des ätherischen Öls auf der Blattoberfläche eine sehr dünne Ölhaut gebildet wird, die den Dampfdruck des aus der Pflanze verdunstenden Wassers senkt und so die Transpiration hemmt. Wiederum die Untersuchungen von HAFEZ & GAMIL (op.c.) brachten an den Tag, dass die ätherischen Öle beim Verdunsten eine Reizwirkung auf den Schliessmechanismus der Spaltöffnungen ausüben, so dass sich diese um so mehr schliessen, je mehr ätherisches Öl aus der Pflanze entweicht. Dieselben Verfasser nehmen auch an, dass die ätherischen Öle die Wasserpermeabilität der Zellen vermindern. Auf Grund dieser Befunde hält denn auch STOCKER (1956, p. 469) die lange umstrittene Frage, ob die ätherischen Öle wenigstens bei den Pflanzen arider Gebiete transpirationshemmend wirken, für endgültig gelöst.

#### d. BODEN, REGEN UND WIND

KOELLE (1952, 1953 a) fand bei *Majorana hortensis*, dass die Zahl der Drüsenhaare abnahm, wenn man die Pflanzen in trockenem Boden wachsen liess. WEILING (1951) wiederum fand bei *Mentha piperita* das Gegenteil. FREY-WYSSLING (1935) erwähnt, dass Xerophyten bei reichlicher Bewässerung weniger ätherisches Öl produzieren.

SCHMIDT & VON GUTTENBERG (1953) stellten fest, dass bei *Salvia officinalis*, *Ocimum canum* und *Eucalyptus globulus* in Kulturen auf trockenem Boden reichlicher ätherisches Öl gebildet wird. BOSHART (1942 a) und FLÜCK (1954) erörtern eingehend den Einfluss des Bodens auf die ätherische Ölbildung.

BOSHART fand (1942 b) an neun Orten in Mitteleuropa in Wurzeln von *Valeriana*-Arten und in Früchten von *Coriandrum*-Arten den höchsten Gehalt an ätherischem Öl nach starken Regengüssen; bei *Mentha piperita* und *Majorana hortensis* beeinflusst dagegen starker Regen nachteilig die Ölbildung. FLÜCK (1955) erwähnt, dass bei *Cymbopogon citratus* in Belgisch-Kongo während der Trockenzeit ein etwa zweimal so hoher Ölgehalt wie während der Regenzeit gefunden wurde. Bei Untersuchungen in Puerto Rico wurde gefunden, dass die Ölbildung bei *Pimenta racemosa* der Regenmenge umgekehrt proportional ist. TORNOV & FISCHER (1948) wiederum haben die Bildung von ätherischem Öl bei *Mentha piperita* in trockenem und in feuchtem Klima untersucht, aber keinen klaren Unterschied gefunden.

Der Einfluss des Windes auf die Ölbildung ist ziemlich wenig untersucht worden. In Verbindung mit Untersuchungen am Standort ist man aber darauf

aufmerksam geworden, dass bei windigem Wetter mehr ätherisches Öl verdunstet als bei stillem (FLÜCK op.c.).

### 5. Die kurzfristigen Schwankungen des Ölgehalts

Beim Untersuchen des ätherischen Ölgehalts in den verschiedenen Teilen der lebenden Pflanze ist es wichtig, zuerst festzustellen, ob sich innerhalb kurzer Zeitspannen diesbezüglich irgendwelche Veränderungen vollziehen. Erst danach kann man sich der Vegetationsperiode im ganzen zuwenden. Bei einigen Pflanzen hat man zeigen können, dass der Ölgehalt selbst schon innerhalb eines Tages verschiedene Werte aufweist. GAPONENKOV & ALESHIN (1935) haben in den oberirdischen Teilen von *Salvia sclarea* bei klarem Himmel den grössten Ölgehalt am Tage und den kleinsten in der Nacht gefunden. Sie nehmen darum an, dass sich das ätherische Öl tagsüber bildet und während der Nacht entweder durch Verdunstung oder eventuelle Transporte in der Pflanze aus dem untersuchten Pflanzenteil entweicht. Diese Theorie wird auch durch

Tabelle 5

Ölgehalt der Kalmuspflanze zu verschiedenen Zeiten des Tages

Datum	Tageszeit	Einwage g	Ätherisches Öl ml	g	Ölgehalt des frischen Pflanzen- teiles, %	Trocken- substanz %	Ölgehalt auf Trocken- substanz bezogen, %
a. Im dicken Wurzelstockabschnitt (Internodien etwa 2—2.5 cm lang)							
27. VI.	3.00	29.10	0.262	0.255	0.876	19.52	4.49
»	13.00	30.50	0.289	0.281	0.921	20.05	4.59
»	22.00	34.90	0.340	0.331	0.948	20.55	4.61
30. VIII.	5.00	32.00	0.321	0.312	0.975	21.50	4.54
»	12.00	28.00	0.275	0.267	0.954	21.08	4.53
»	20.00	35.00	0.354	0.343	0.980	21.48	4.56
b. In den Blattbasen							
27. VI.	3.00	45.0	0.157	0.154	0.342	14.05	2.44
»	13.00	52.3	0.165	0.162	0.310	13.42	2.31
»	22.00	57.5	0.178	0.175	0.304	13.22	2.30
30. VIII.	5.00	32.3	0.116	0.114	0.353	14.14	2.50
»	12.00	30.0	0.101	0.099	0.330	13.37	2.47
»	20.00	35.1	0.125	0.123	0.350	13.80	2.54
c. In den Blattspitzen							
27. VI.	3.00	111.0	0.531	0.511	0.460	21.94	2.10
»	13.00	81.0	0.424	0.408	0.504	22.98	2.20
»	22.00	62.5	0.315	0.303	0.485	22.57	2.15
30. VIII.	5.00	40.5	0.285	0.274	0.677	29.50	2.30
»	12.00	57.0	0.398	0.383	0.688	29.79	2.26
»	20.00	48.0	0.329	0.317	0.660	29.10	2.27

die Beobachtungen von STREPKOV (1938 a) an derselben Pflanze und von TSCHIRIKOV (1950) an *Mentha piperita* bestätigt. TUCAKOV (1952) seinerseits fand bei *Salvia officinalis* den maximalen Ölgehalt zwischen 5 und 10 Uhr morgens.

Um eigene Erfahrungen über diese Verhältnisse zu erhalten, unternahm ich an zwei Zeitpunkten des Sommers 1953, zum erstenmal am 27. VI. und dann noch am 30. VIII., einige Bestimmungen aus frischem Material, wie auf S. 32 beschrieben. Die Proben wurden a) in der Spätnacht, b) am Mittag und c) am Abend demselben Bestand entnommen. Es wurden Wurzelstock, Blattbasis und Blattspitze untersucht. Ein Unterschied im Ölgehalt zu verschiedenen Zeiten des Tages war nicht zu finden, wohl aber lagen die Werte im Spätsommer in den Blättern etwas höher als um die Zeit der Sonnenwende (Tab. 5); im Wurzelstock dagegen konnte gar kein Unterschied beobachtet werden. Demnach finden also in der Kalmuspflanze im Verlauf eines Tages keine Transporte von ätherischem Öl statt, auch lässt sich keine Bildung von solchem in so kurzer Zeit nachweisen.

## 6. Über die Bildung von ätherischem Öl in den verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanzen

### a. VERKNÜPFUNG DER ÖLBILDUNG MIT DEM WACHSTUMSVORGANG

#### a. Frühere Beobachtungen

SPRECHER (1956) hat die Ölbildung der frühesten Entwicklungsstadien von *Ruta graveolens* studiert. Er fand in ruhenden Samen dieser Pflanze noch keine Anzeichen von Ölzellenbildung, nichtdestoweniger weisen die Samen einen ziemlich hohen Gehalt an ätherischem Öl auf. In gekeimten Samen mit 2 mm langer Radicula konnten jedoch fertig ausgebildete Sekretzellen beobachtet werden, weshalb angenommen werden darf, dass die Bildung des ätherischen Öls schon in den ersten Anfängen des Wachstums beginnt. Die Bildung neuer Ölzellen fährt also Hand in Hand mit der Zunahme der Trockensubstanz fort und hört dann vor dem Einsetzen des eigentlichen Streckungswachstums der Zellen fast auf.

Diese mit der Zellteilung verknüpfte Ölbildung bei der Keimpflanze wiederholt sich nach SPRECHER auch bei der Ausbildung der einzelnen Organe der Pflanze. Der Verfasser hat u.a. beim Vergleichen in Rotlicht aufgewachsener Pflanzen mit normalen festgestellt, dass das Etiolement die Keimblattgröße etwas herabsetzt und damit die Zahl der Drüsen im gleichen Verhältnis reduziert. Durch den veränderten Stoffwechsel des Etiolements wird im Verhältnis zur Trockensubstanz etwa gleich viel ätherisches Öl produziert wie unter Normalbedingungen. Diese Beobachtungen stehen gut mit dem früher erwähnten Befund von CHARABOT & HEBERT (1904 b) im Einklang (vgl. S. 35).

Weiterhin bestätigen sie die Feststellung, dass in der Pflanze während des eigentlichen Streckungswachstums der Zellen fast gar keine Bildung von ätherischem Öl stattfindet.

SPRECHER (op.c.) hat weiter die Verknüpfung der Ölbildung mit den zytologischen Vorgängen in der Pflanze untersucht und bei *Ruta graveolens* gefunden, dass die erste Phase bei der Entstehung der Ölzellen durch Kernvergrößerung und gleichzeitig durch Zellvergrößerung gekennzeichnet ist. Dies ist nicht auf eine Zunahme der Karyolymphe, sondern auf eine Vermehrung des chromatischen Materials durch Endomitose zurückzuführen. Die Endomitose beginnt mit einer Auflockerung des Kerngerüsts und Vergrößerung des Kerns, während die Chromozentren in der Endoprophase unsichtbar werden. Die Chromozentren treten in der Endometaphase wieder zum Vorschein und teilen sich je einmal während der Endoanaphase, so dass im vollständig ausdifferenzierten Kern die Chromozentrenzahl verdoppelt ist. In diesem Zeitpunkt setzt die Sekretbildung ein, ein Befund, der gut mit den Resultaten WEBER & DEUFELS (1951) und DEUFELS (1954) Untersuchungen bei *Achillea millefolium* in Einklang steht. Während der Ölbildung tritt jedoch, wie schon seit langem bekannt ist, Kerndegeneration ein. Diese ist nach SPRECHER (op.c.) zunächst an einer Verklumpung des chromatischen Materials erkennbar. Gleichzeitig nimmt das Plasma ab, und schliesslich löst sich der ganze Zellinhalt auf, während das Öl den Sitz des Plasmas ganz übernimmt. Bisher sind nach DEUFEL (op.c.) insgesamt 65 Arten aus 37 Familien in dieser Hinsicht untersucht und mit Ausnahme der Pteridophyten, Gymnospermen und Magnolia-zeen bei sämtlichen eine Vervielfachung der Chromosomenzahl in Verbindung mit der Sekretzellenbildung festgestellt worden. Gewöhnlich handelt es sich um tetraploide Kerne, bei einigen Arten kennt man noch höhere Polyploidie-stufen.

Der Ölgehalt in Bildung begriffener Pflanzenteile ist schon von FREY-WYSSLING & BLANK (1940) untersucht worden, die bei *Salvia officinalis* die Veränderungen des Gehalts des sich entwickelnden Hypokotyls an ätherischem Öl verfolgten. Es ergab sich, dass die Terpenbildung in dem hervorwachsenden Hypokotyl sehr lebhaft ist. Beim Keimen des Samens steigt der Ölgehalt schroff und erreicht sein Maximum, wenn das Hypokotyl etwa 20 mm lang ist. In diesem Stadium setzt im allgemeinen das eigentliche Streckungswachstum der Zellen ein. Dabei nimmt der Ölgehalt gleichmässig ab, während der Trockensubstanz steigt. Die Verfasser haben also zeigen können, dass das ätherische Öl in Verbindung mit dem intensiven Wachstum der Pflanzenteile vor Einsetzen der eigentlichen Phase des Streckungswachstums gebildet wird.

PAECH (1952) wiederum hat in den Blättern und Blüten, sowie in dem Wurzelstock von *Asarum europaeum* den Anstieg der Ölzellen näher studiert. Er

hat dabei gefunden, dass die Zahl der Ölzellen in dem Mark des Wurzelstocks sich mit Beginn der Streckung des Rhizoms auf Kosten der plasmareichen Zellen vermehrt, wobei schliesslich ein Internodium um so mehr Ölzellen enthält, je weiter es vom Vegetationspunkt entfernt liegt. Auch die Füllung der Ölzellen geht parallel mit ihrer Bildung. In den Laubblättern und in der Blütenhülle entwickeln und füllen sich die Ölzellen während des Streckungswachstums beim Austreiben der Knospen. PAECH hat auch zeigen können, dass, wenn man Blüten, die bei niederen Temperaturen zu ihrer vollen Grösse herausgewachsen waren und demnach wenig Ölzellen enthielten (vgl. S. 35), in höhere Temperatur bringt, die Ausdifferenzierung und Füllung weiterer Ölzellen rasch stattfindet. Dies ist also ein klarer Beweis dafür, dass die Ausdifferenzierung von Ölzellen und die Bildung von ätherischem Öl vom Streckungswachstum unabhängig ist.

Auch HEGNAUER (1951) hat den Gehalt an ätherischem Öl in sich entwickelnden Pflanzenteilen untersucht, konnte aber bei *Satureja hortensis* nichts finden, was die Befunde von FREY-WYSSLING & BLANK (1940) bestätigt hätte, und er führt darum die Ergebnisse der letztgenannten Autoren auf eine eventuelle Unterernährung der Versuchspflanzen zurück. Bei der ersten Bestimmung waren jedoch seine Pflanzen schon 3.5—5 cm hoch, weshalb auch er selbst sich zu der Feststellung genötigt sieht, dass seine Versuche nicht die Beobachtungen von FREY-WYSSLING und BLANK zu widerlegen vermögen.

Es ist also offenbar, dass die Anreicherung der ätherischen Öle an ihrem Speicherorte in erster Linie mit der Phase der Zellteilung und nicht mit der des eigentlichen Streckungswachstums verknüpft ist.

Die obenerwähnten Theorien werden weiterhin durch die Befunde gestützt, wonach der Gehalt an ätherischem Öl in jungen, wachsenden Pflanzenteilen oft grösser als in alten ist. So fand schon DE JONG (1911) in dem sich entwickelnden Spross von *Pogostemon patchouli* die drei obersten Blattquirle reicher an Öl. FRANCESCONI & SERNAGIOTTO (1911) fanden in den Blättern junger *Bupleurum fruticosum*-Pflanzen mehr Öl als in blühenden, und HOOD (1917) fand ähnliches beim Kampferbaum. KOFLER (1937) fand bei *Pinus montana* den maximalen Ölgehalt in den jungen Trieben. Ebenso haben WEILING (1951) und BRÜCKNER (1953) festgestellt, dass bei *Mentha piperita* die obersten jüngsten Blätter am ölreichsten sind, und zu entsprechenden Ergebnissen sind ZAREW (1938 a), GERDA BRUNS-RUNGE (1948) sowie ILSE ESDORN & GERDA BRUNS-RUNGE (1949) an *Ocimum canum* und KOELLE (1953 a) an *Majorana hortensis* gekommen. Auch PAECH (1952) hat bei *Asarum europaeum* den höchsten Ölgehalt in den jungen Teilen der Pflanze gefunden. SPRECHER (1956) wiederum fand in jungen Blättern von *Ruta graveolens* einen Anstieg des Ölgehalts bis zur vollen Entwicklung der Blätter, wonach der Gehalt wieder

sank. HOLUBEK & KROULIK (1957) untersuchten *Nepeta cataria* var. *citriodora* und fanden den reichsten Ölgehalt in den Blütenknospen. GRAHLE (1955) wiederum fand bei *Mentha piperita* die grössten totalen Ölmengen in den mittleren Blättern des Sprosses. Dieser Befund steht jedoch nicht in direktem Widerspruch mit den vorerwähnten Untersuchungen, sind doch die jüngsten Blätter des Sprosses bedeutend kleiner als die anderen und enthalten natürlich dementsprechend auch weniger Öl. BRIESKORN (1948) und SCHRATZ (1954) machen gleichfalls die allgemeine Feststellung, dass sekundäre Stoffwechselprodukte am reichlichsten in der Jugend der Pflanze gebildet werden.

### β. Eigene Beobachtungen beim Kalmus

Auch bei *Acorus calamus* sind die in Bildung begriffenen jungen Pflanzenteile reich an ätherischem Öl. Im Wurzelstock findet man den grössten Ölgehalt in den jungen Knospen (Tab. 6). Die aus kurzen Internodien bestehen-

Tabelle 6

Ölgehalt in verschiedenen Teilen des Kalmusrhizoms

	Einwage g	Ätherisches Öl ml	g	Ölgehalt des frischen Pflanzen- teiles, %	Trocken- substanz %	Ölgehalt auf Trocken- substanz bezogen, %
a. Ältester noch frischer Teil .....	15.75	0.146	0.142	0.902	23.91	3.77
b. Mittlerer Abschnitt, Internodien über 2 cm	14.51	0.136	0.132	0.912	23.33	3.91
c. Desgl., Internodien unter 0.5 cm .....	13.95	0.145	0.141	1.010	23.42	4.31
Kontrolle des vorigen ...	9.241	0.088	0.086	0.931	21.72	4.29
d. Jüngste, Blätter tra- gende Spitze .....	16.41	0.162	0.157	0.957	21.79	4.39
e. Dünne Seitenäste ...	14.85	0.140	0.136	0.917	21.27	4.31
f. Knospen .....	10.00	0.105	0.102	1.020	21.42	4.76

den Teile des Wurzelstocks sind reicher an ätherischem Öl als die dickeren Abschnitte mit langen Internodien, anscheinend weil die Ölbildung in den letzteren nicht mit der raschen Zunahme der Trockensubstanz Schritt zu halten vermocht hat. Die ältesten Teile des Wurzelstocks ergaben den niedrigsten Ölgehalt. Am deutlichsten ist jedoch die Abhängigkeit der Ölbildung vom Wachstum in den Blattknospen nachweisbar. Bestimmungen an frisch ein-

Tabelle 7  
Ölgehalt in den Blattknospen des Kalmus

Datum	Einwage g	Ätherisches Öl ml	g	Ölgehalt des frischen Pflanzen- teiles, %	Trocken- substanz %	Ölgehalt auf Trocken- substanz bezogen, %
30. VIII. Etwa 1 cm lange Knospen .....	50.0	0.313	0.303	0.606	14.54	4.17
7. X. Etwa 3 cm lange Knospen .....	46.5	0.300	0.291	0.626	16.50	3.79
5. VI. Etwa 5 cm lange Knospen .....	54.8	0.141	0.136	0.248	10.63	2.33

gesammeltem Blattknospenmaterial erwiesen (Tab. 7), dass etwa 1 cm lange Knospen 4.17 %, 3 cm lange 3.79 % und 5 cm lange 2.33 % ätherisches Öl enthielten. Die verschiedenen Abschnitte des vollgewachsenen Blattes (Tab. 4) zeigten folgende Ölgehalte: Blattspitze 2.27 %, Blattbasis 2.50 % und Mittelteil 0.66 %.

Dieser Befund deckt sich mit den früher erörterten Beobachtungen über die Verteilung der Ölzellen im Blatt. Der für den Mittelabschnitt des Blattes durch Destillieren erhaltene Ölgehalt ist jedoch höher, als es das Auftreten der Ölzellen voraussetzt; der Unterschied kann aber so erklärt werden, dass nicht die ganze Destillationsausbeute aus den Ölzellen zu stammen braucht, sondern es können geringe Mengen des ätherischen Öls auch anderwärts in der Pflanze vorkommen, oder es kann Ölbildung teilweise auch noch während der Destillation stattfinden.

Meine Beobachtungen über die Verteilung der Ölzellen beim Kalmus während des Wachstums, wenn die wachsenden Blattknospen reich an Öl sind und Ölzellen besonders reichlich um den Vegetationspunkt herum vorkommen, stützen die oben erörterten allgemeinen Theorien über die Verknüpfung der Ölbildung mit der Phase der Zellteilung; ebenso tut es die beobachtete kontinuierliche Abnahme des Ölgehalts beim Fortschreiten des Wachstums. Verfolgt man das Wachstum der Knospen weiter, so findet man, dass bis zur erreichten Länge von 10—15 cm die Ölzellen in dem jungen Spross verhältnismässig gleichmässig verteilt sind. Nachdem aber die Blätter ihr eigentliches Längenwachstum beginnen und sich zugleich von dem hervorwachsenden Spross trennen, bleibt die Dichte der Ölzellen im Spitzenabschnitt des Blattes als solche bestehen, am Blattgrund nimmt sie aber vom Wurzelstock gegen den Mittelabschnitt des Blattes hin rasch ab. Je nachdem das Blatt immer länger wird, bleibt sein mittlerer Abschnitt fast gänzlich ohne Ölzellen. Dadurch finden die oben auf S. 28 erörterten Beobachtungen über die eigenartige Verteilung der Ölzellen im Blatt ihre Erklärung.



b. DIE SCHWANKUNGEN DES ÖLGEHALTS IN ERWACHSENEN PFLANZEN

α. Frühere Beobachtungen

Die Veränderungen des Ölgehalts im Laufe der Vegetationsperiode sind an den verschiedensten Pflanzen untersucht und aus den Befunden mannigfache Schlüsse gezogen worden. Mehrere Forscher haben ihre Untersuchungen auch auf die sommerlichen Mengenschwankungen gewisser Bestandteile des Öls erstreckt. Die daraus gezogenen Schlüsse über die Bildungsart dieser Bestandteile sind indessen so widersprechend und liegen überdies so fern vom eigentlichen Thema meiner Untersuchung, dass ich sie im vorliegenden Zusammenhang grösstenteils unberücksichtigt lasse.

BERRY, MCBETH & SWANSON (1937) untersuchten den Ölgehalt in Blättern von *Eucalyptus cneorifolia* zu verschiedenen Zeiten des Jahres. Aus ihren Kurven ist zu ersehen, dass der Totalölgehalt im Vorsommer am grössten ist. Die Totalkurve lässt auch im Herbst einen geringen Anstieg erkennen. STRAZEWICZ (1933) fand in der Wurzel von *Valeriana officinalis* den höchsten Ölgehalt gleichfalls im Vorsommer.

CHARABOT hat (siehe CHARABOT 1908, 1912 sowie LEIMBACH & BOURNOT 1951 p. 5 und GUENTHER 1948—52, I, p. 70) viel Arbeit auf diesem Gebiet geleistet. Allgemein wurde gefunden, dass die Menge der Duftstoffe in der Pflanze bis zur Floration steigt, danach aber wieder zu sinken beginnt — eine Feststellung, die später mehrfach bestätigt worden ist. Schon RABAK (1911) beobachtete bei verschiedenen *Mentha*-Arten den höchsten Ölgehalt zur Blütezeit der Pflanzen, und ILSE ESDORN (1949, 1951 b, 1953 b) sowie ILSE ESDORN & GERDA BRUNSRUNGE (1949) haben wie GRAHLE (1955) beim Untersuchen des Ölgehalts von *Mentha piperita* die höchsten Werte in den Blättern zur Blütezeit der Pflanze gefunden. MADAUS & SCHINDLER (1938) sowie BRÜCKNER (1953) wiederum fanden bei der sog. Mitcham-Minze, einer Kulturform der Pfefferminze, das Maximum des Ölgehalts gerade beim Aufbrechen der Blütenknospen. BAUER (1939) untersuchte neben der Mitcham-Minze auch die späterblühende Pfälzer-Minze und fand bei jener das Maximum im Hochsommer, bei dieser erst im Herbst, und SCHRATZ & SPANING (1943) untersuchten drei *Mentha*-Rassen, wobei sich grosse Unterschiede im Ölgehalt der verschiedenen Rassen ergaben. Auch HEEGER (1950) nebst HEGNAUER (1953) stellten fest, dass zwischen dem Ölgehalt naheverwandter Formen der Pfefferminze oft bedeutende Unterschiede vorkommen, und HEGNAUER & DE JONG (1956) haben solche sowohl im Ölgehalt als auch in der Zusammensetzung des Öls bei nahestehenden Hybriden der *Mentha arvensis* festgestellt, HEEGER (1942) wiederum ähnliche Verhältnisse bei verschiedenen Rassen von *Valeriana officinalis*. STREPKOV (1938 a) fand in den Sprossen von *Salvia sclarea* einen Anstieg des Ölgehalts bis zum Ende der Blütezeit, bei *Carum copticum* nur bis zur vollen Blüte.

WEBER & STAHL (1953) fanden in Blütenständen von *Achillea millefolium* in Übereinstimmung mit dem Gang des Stoffwechsels einen steigenden Ölgehalt bis zum Beginn des Blühens und ein Sinken desselben erst beim Welken der Blüten. TUCAKOV (1952) wiederum fand bei *Salvia officinalis* den höchsten Ölgehalt in sterilen Pflanzen und in den Blättern fertiler unmittelbar vor dem Blühen. Auch SCHRATZ (1947 a und b) kam bei *Lavandula officinalis* zu demselben Ergebnis. ZAREW (1938 a und b), GERDA BRUNS-RUNGE (1948) und ILSE ESDORN & GERDA BRUNS-RUNGE (1949) konstatierten bei *Ocimum canum* das Maximum des Ölgehalts im Knospenstadium der Blüten, so auch HOLUBEK & BRYM (1956) in grossen Zügen bei *Nepeta cataria* var. *citriodora* sowie bei *Perilla ocymoides*, während *Dracocephalum moldavica* erst während der Fruchtbildung am reichlichsten ätherisches Öl enthielt.

Trotz einer gewissen Korrelation zwischen dem Entwicklungsstadium der Pflanze und ihrem Gehalt an ätherischem Öl besteht also in diesen Verhältnissen von Art zu Art eine nicht geringe Verschiedenheit, und das Maximum des Ölgehalts ist bei den verschiedenen Arten keineswegs an dasselbe Stadium der individuellen Entwicklung gebunden.

Hier möge noch erwähnt werden, dass vor einigen Jahrzehnten eine Theorie vorgelegt wurde, nach der sich in der Pflanze sogar innerhalb recht kurzer Zeiträume Wanderungen von ätherischem Öl von einem Pflanzenteil zum anderen abspielen. Zumal in der blühenden Pflanze käme es dabei zu nicht unbeträchtlichen Veränderungen des Ölgehalts ihrer verschiedenen Teile. Diese Theorie gründet sich auf die zahlreichen Versuche von CHARABOT (1908, 1912), bei denen der Autor nach Exstirpation der Blüten oder Blütenknospen einen grossen Anstieg des Ölgehalts in verschiedenen Teilen der Pflanzen beobachtet hat (LEIMBACH & BOURNOT 1951, p. 5).

Die CHARABOTSche Wanderungstheorie wird weiterhin durch die Versuche von NYLOV, WILLIAMS & MICHELSON (1929) an mehreren Labiaten gestützt, und auch SEMMLER (1906) schliesst sich dieser Auffassung an. Diese Theorie hat jedoch später keine Anerkennung gefunden.

### [β. Eigene Beobachtungen beim Kalmus

Obenerwähnte Verhältnisse wurden im Laufe des ganzen Sommers untersucht und gefunden, dass der Ölgehalt in allen Teilen des Rhizoms während der warmen Zeit des Sommers einen Anstieg aufweist. Im Juni, als in der Gegend ein erheblicher Temperaturanstieg zu verzeichnen war, stieg auch der Ölgehalt rascher. Nach Mitte August, als der Ölgehalt sein Maximum erreichte, trat wieder ein allmählicher Niedergang ein (Abb. 3).

Da der in den ersten Tagen des Juni gemessene Ölgehalt durchgehend niedriger als der im Herbst beobachtete war, muss also der Ölgehalt des Wurzel-

stocks auch noch während des Winters im Sinken begriffen sein. Aus Abb. 3 ist weiterhin zu ersehen, dass der sommerliche Anstieg im ältesten, am wenigsten lebensfrischen Teil des Wurzelstocks sehr gering ist.

Auch in den verschiedenen Teilen des Blattes steigt der Ölgehalt im Hochsommer, obwohl schwächer als in den lebenskräftigen Teilen des Rhizoms. Auch das Maximum ist gering, aber doch deutlich. Im Mittelabschnitt der Blätter ist der Ölgehalt so niedrig, dass seine Schwankungen nicht mit Gewissheit nachweisbar waren. Auffallend ist also, dass der Ölgehalt in sämtlichen Teilen der Pflanze steigt.

Aus den Temperaturkurven der Abb. 3 ist zu ersehen, dass kleine Temperaturveränderungen sich nicht auf den Ölgehalt in der Pflanze auswirken. Die Maxima der Ölgehaltskurven fallen jedoch in den Hochsommer, wenn

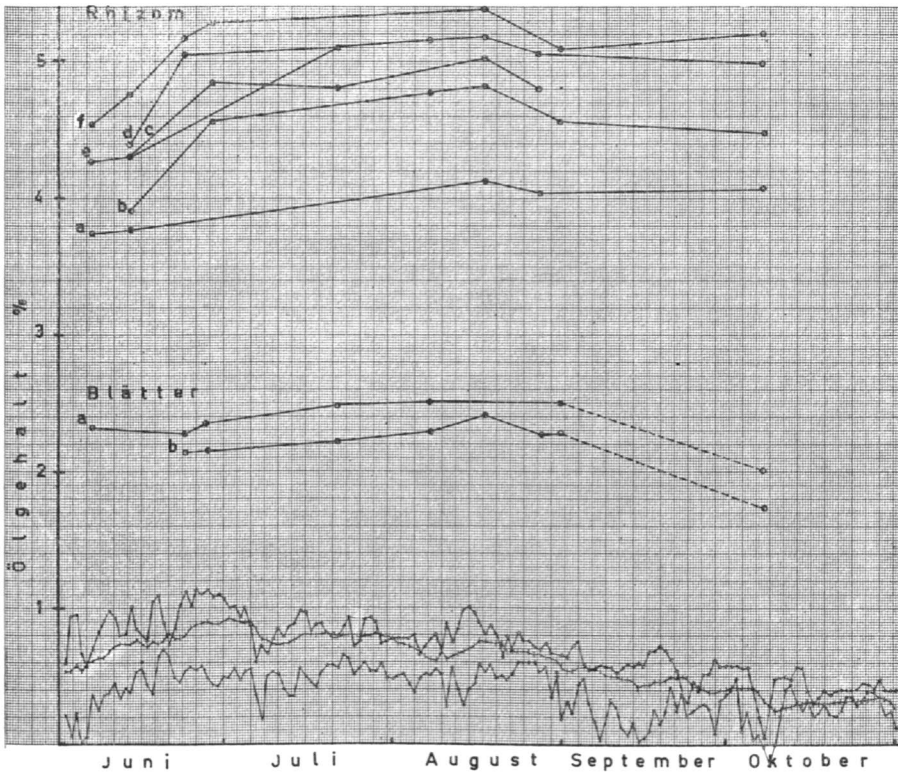


Abb. 3. Veränderungen des Gehalts an ätherischem Öl in verschiedenen Teilen der Kalmuspflanze im Laufe der Vegetationsperiode. I. Wurzelstock: a. ältester Teil; b. Mitte, Internodien über 2 cm; c. desgl., Internodien unter 0.5 cm; d. jüngster Teil; e. dünne Seitenäste; f. Seitenknospen. II. Blätter: a. Basis, b. Spitze. —○—○— Höchste und niedrigste Lufttemperatur, - - - - - Temperatur des Flusswassers.

es am längsten warm ist. Eine Korrelation zwischen Regenmenge, relat. Luftfeuchtigkeit und Salzgehalt des Flusswassers auf der einen Seite und dem Ölgehalt der Pflanzen auf der anderen war nicht nachweisbar.

Meine Versuche stützen also in keiner Hinsicht die Theorie von CHARABOT. Schon das Fehlen des ätherischen Öls im ganzen Blütenstand zeigt ja, dass eine Wanderung von ätherischem Öl in die Blüten unmöglich stattfindet. Weiter zeigen die obenerwähnten Untersuchungen, dass die Veränderungen des Ölgehalts in den verschiedenen Teilen der Pflanze im Laufe der Vegetationsperiode so gering sind, dass eine Wanderung im Sinne CHARABOTS nicht möglich ist. Gegen eine Wanderung von ätherischem Öl überhaupt sprechen auch die im folgenden Abschnitt erwähnten Beobachtungen, dass nicht einmal beim Welken eine Wanderung aus dem toten Pflanzenteil nach den Überwinterungsorganen stattfindet.

### C. POSTMORTALE ÖLBILDUNG

#### a. Frühere Beobachtungen

Das Auftreten von ätherischen Ölen in absterbenden Pflanzenteilen ist von mehreren Forschern untersucht worden. ILSE ESDORN (1949, 1950, 1951 a und b, 1953 a und b, 1954 a und b) fand bei mehreren Pflanzenarten einen erheblichen Anstieg des Ölgehalts in welkenden Pflanzenteilen. Nach Erreichen eines bestimmten Maximums sinkt der Ölgehalt wieder infolge der Verdunstung. Als erster beobachtete KOFLER (1936) beim Kümmel und Fenchel eine kleine Zunahme des Ölgehalts beim Trocknen dieser Drogen. Diese Beobachtungen konnten jedoch von SANDERMANN (1938) nicht bestätigt werden. HEEGER (1940) dagegen kam zu demselben Ergebnis wie KOFLER; weil aber fortgesetzte Untersuchungen von HEEGER & ROSENTHAL (1949) nicht zu einwandfreien Resultaten führten, erklären die Autoren auch die früheren Beobachtungen für unsicher. Auch LUYENDIJK (1954) fand keinen Anstieg des Ölgehalts beim Trocknen von Früchten des Dills. HEGNAUER & FLÜCK (1949) halten die Zunahme des Ölgehalts beim Kümmel gleichfalls für unwahrscheinlich, wenn die Früchte vollreif eingesammelt werden, finden sie aber bei halbreif eingesammelten Früchten durchaus möglich. FLÜCK & FEHLMANN (1947) wiederum fanden in Wurzeln verschiedener Umbelliferen einen gesteigerten Ölgehalt nach dem Trocknen.

Vor allem sind aber in besagter Hinsicht die Labiaten untersucht worden. ZAREW (1938 b) nebst SCHMIDT & VON GUTTENBERG (1953) fanden den Ölgehalt im Stengel von *Ocimum canum*, die letzteren dazu in den Blättern und Blüten von *Salvia officinalis*, beim Trocknen nicht unbeträchtlich erhöht. JUD (1940), GLOBIN (1945) und GERDA BRUNS-RUNGE (1948) haben mehrere Ver-

treter dieser Familie untersucht und dasselbe gefunden. KALITZKI (1954) stellte fest, dass diese beim Aufhören der Lebensfunktionen eines Pflanzenteils stattfindende Ölbildung nicht ebenso stark in Erscheinung tritt, wenn die Pflanzenteile vor dem Trocknen von der Pflanze abgetrennt werden, als wenn die Pflanze an ihrem Standort abwelkt. Auch STREPKOV (1938 a) fand in Blüten sprossen von *Salvia sclarea* einen geringen Anstieg des Ölgehalts während des Trocknens.

ILSE ESDORN (1951 a und b) nimmt nun an, dass diese postmortale Ölbildung durch den lebhaften Abbau der Proteine und sonstiger Stickstoffverbindungen verursacht ist, der sich stets in welkenden Pflanzenteilen abspielt. Lässt man die Pflanzenteile einfrieren, so bleibt die Ölbildung aus. Wurden nämlich frische Pflanzenteile während längerer Zeit bei  $-18^{\circ}\text{C}$  gehalten, so blieb der Ölgehalt unverändert. Die Ölbildung setzte aber unverzüglich ein, wenn die Pflanzenteile wieder der Zimmertemperatur ausgesetzt wurden. Die Verfasserin folgert hieraus, dass die letzte Phase der Bildung der ätherischen Öle sich nicht notwendig in der lebenden Pflanze abzuspielen braucht, sondern unter dem Einfluss verschiedener Fermente auch noch nach dem Absterben der Pflanzenteile fort dauern kann. Sie beobachtete, dass diese Ölbildung durch Behandeln mit gewissen Stoffen gesteigert werden kann, während andere Stoffe entgegengesetzt wirken können. Dabei wirken die Vitamine  $B_1$  und  $B_2$  sowie Asparaginsäure, also Stoffe von allgemein wachstumsfördernder Natur, am stärksten positiv, während hinwieder Vitamin-C, Pepsin, Papayotin und Glutaminsäure die Ölbildung hemmen. Diese Versuche wurden mit verschiedenen *Mentha*-Arten, *Salvia officinalis* und *Eucalyptus globulus* ausgeführt.

Trotz allem ist zu der Ölbildung in trocknen Pflanzenteilen mit grosser Vorsicht Stellung zu nehmen. Zwar ist der beobachtete Anstieg des Ölgehalts zumal bei den *Mentha*-Arten und auch bei anderen ölführenden Labiaten insgesamt ein vielfacher, so dass Messungsfehler in derartigen Fällen kaum denkbar erscheinen, sehr oft hat sich aber die Zunahme als wenig bedeutend erwiesen. So stellte SPRINGER (1937) fest, dass die Umstände beim Trocknen nicht unerheblich auf den Ölgehalt des Materials einwirken, indem dieser in sonnengetrocknetem Material fast um 20 % niedriger sein konnte als in einem Material, das im Schatten getrocknet worden war. Ebenso fand STREPKOV (1938 a und b), dass beim Trocknen im Schatten reichlicher ätherisches Öl gebildet wird als beim Trocknen in der Sonne. Sein Material umfasste ausser *Salvia sclarea* auch Früchte von *Carum copticum*.

Auf jeden Fall verdient die Ölbildung in trocknen Pflanzenteilen näher beachtet zu werden. VAN OS (1952) hat die Bildung von ätherischem Öl bei *Mentha crispa* und *Ocimum basilicum* studiert, ohne aber eine solche in welkenden Teilen dieser Pflanzen zu finden, und ähnliches berichten GLEISBERG & HARTROTT (1953) für *Thymus vulgaris*, ebenso WEGNER (1952, 1954) für *Ros-*

*marinus officinalis*, *Mentha piperita*, *Salvia officinalis* und *Majorana hortensis*. Letzterer kritisiert die Methode von ILSE ESDORN, die nach ihm geradezu falsche Ergebnisse liefere, leugnet aber anderseits auch nicht, dass man in welkenden Pflanzenteilen ausnahmsweise wirklich einen sogar beträchtlichen Anstieg des Ölgehalts beobachten kann.

Anderseits gibt es zahlreiche Beweise dafür, dass sowohl Menge als Zusammensetzung des ätherischen Öls nach dem Ernten der Pflanzen tatsächlich sogar grossen Veränderungen unterworfen sein kann. Hier kann auf die grosse Zahl von Ölen hingewiesen werden, deren Vorstadien in der Pflanze glykosidisch gebunden sind, aus denen aber das ätherische Öl, oder richtiger gesagt irgendeiner von dessen Bestandteilen, erst bei der Wasserdampfdestillation frei wird. Auch die Befunde von LITTLEJOHN (1950), dass beim Isolieren gewisser ätherischer Öle die Ausbeute beim Enfleurage-Verfahren die bei der Wasserdampfdestillation zu erzielende sogar mehrfach übertreffen kann, weisen darauf hin, dass sich bei der ersteren gewisse beträchtliche Veränderungen im Pflanzenmaterial vollziehen.

Solche Veränderungen können ja durch einen mehr oder weniger trägen Prozess in verschiedenen Pflanzen stattfinden. Darum ist es gar nicht merkwürdig, das die Bildung des ätherischen Öls noch fortläuft oder sogar kräftiger wird, nachdem die Lebensfunktionen des abgeschnittenen Pflanzenteils aufgehört haben.

### β. Eigene Beobachtungen beim Kalmus

Ich habe in dieser Hinsicht sowohl Wurzelstöcke als Blätter des Kalmus untersucht, aber keine Zunahme des Ölgehalts während des Trocknens finden können; im Gegenteil sank der auf das Trockengewicht bezogene Ölgehalt in sämtlichen untersuchten Pflanzenteilen im Laufe des Trocknens gleichmässig (Tab. 8).

Tabelle 8

Ölgehalt in den verschiedenen Teilen der Kalmuspflanze während des Trocknens.<sup>1</sup>

	Sofort nach dem Einsam- meln %	1 Tag nach dem Einsam- meln %	3 Tage nach dem Einsam- meln %	7 Tage nach dem Einsam- meln %	14 Tage nach dem Einsam- meln %	30 Tage nach dem Einsam- meln %
Blattspitzen .....	2.29	2.28	2.25	2.19	2.00	1.99
Blattbasen .....	2.45	2.42	2.30	2.25	2.05	2.01
Rhizom .....	4.85	4.82	4.55	4.25	3.99	3.91

<sup>1</sup> Der Ölgehalt ist in allen Bestimmungen auf die Trockensubstanz bezogen.

Recht interessant war auch festzustellen, dass der Ölgehalt in den herbstwelken Blättern des Kalmus am Standort nur etwas niedriger (Blattspitze 1.73 %, Blattbasis 2.01 %; Abb. 3) als im frischen Material etwa anderthalb Monate früher gefunden wurde. Die Blattkurven der Abbildung 3 sind in ihrem letzten Abschnitt nicht voll ausgezogen, weil die letzte, am 7. Oktober vorgenommene Bestimmung aus an Ort und Stelle abgewelktem Pflanzenmaterial ausgeführt wurde. Dies erweist deutlich, dass eine Wanderung von ätherischem Öl im Kalmus nicht einmal im Herbst stattfindet, wenn sich die Pflanze für die bevorstehende Winterruhe vorbereitet.

Im Herbst wird in der Pflanze so wenig ätherisches Öl gebildet, dass dieses nicht die Menge des in die Luft verfliegenden oder aus dem Wurzelstock in das umgebende Wasser übertretenden Öls zu ersetzen vermag. Infolgedessen sinkt der Ölgehalt in der Pflanze. Weil sich das ätherische Öl des Kalmus verhältnismässig träge verflüchtigt, ist seine im Herbst entstehende Menge wahrscheinlich sehr gering, und ebenso ist hier nachgewiesen worden (Abb 3), dass sie schon geraume Zeit vor dem Welken der oberirdischen Teile der Pflanze den Punkt erreicht, wo sich die Mengen des entstehenden und des abgehenden Öls aufwiegen.

### C. ENTWICKLUNG EINIGER ALLGEMEINEN THEORIEN ÜBER DIE BILDUNGSWEISE DER ÄTHERISCHEN ÖLE IM LICHT DER OBEN DARGESTELLTEN ERGEBNISSE

Strebt man also nach einer eingehenden Klärung der Entstehung der ätherischen Öle, so hat man davon auszugehen, dass das Öl ein Gemisch mehrerer verschiedenen Substanzen darstellt, deren Bildung naturgemäss ihre eigenen Wege geht. Auch die recht verschiedene Lokalisation des Öls in der Pflanze ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Ölbildung auch bei den verschiedenen ölführenden Arten auf verschiedene Weise stattfindet, und viele Forscher (vgl. S. 43) haben einwandfrei gezeigt, dass selbst bei nächstverwandten Kulturformen beträchtliche Unterschiede nicht nur in bezug auf den Ölgehalt, sondern auch in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Öls zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode zu verzeichnen sind. Nichtsdestoweniger ist es möglich, durch Kombinieren der Ergebnisse zu gewissen allgemeinen Theorien zu gelangen.

Im vorhergehenden hat erstens nachgewiesen werden können, dass in den jungen Teilen des Kalmus reichliche Ölzellenbildung stattfindet, und gleichzeitig wurde auch gefunden, dass der Ölgehalt hier hoch ist. Dieser Befund, wie auch die früher erwähnte eigenartige Verteilung der Ölzellen im voll-



entwickelten Blatt und der dementsprechend ungleiche Ölgehalt in den verschiedenen Teilen des Blattes, stützen die zuerst von FREY-WYSSLING & BLANK (1940) aufgeworfene und später von PAECH (1952) und SPRECHER (1956) weiter entwickelte Theorie, dass *die Bildung des ätherischen Öls mit der Phase der Zellteilung verknüpft, aber unabhängig vom Streckungswachstum ist*. Auch die Beobachtung, dass der Ölgehalt beim Kalmus mit dem Polyploidiegrad der Pflanze wächst, ist geeignet, die Auffassung zu stützen, dass die Bildung des ätherischen Öls vornehmlich an die Phase der Zellteilung gebunden ist.

Die mit der Phase der Zellteilung verknüpfte Ölbildung steht in enger Beziehung zu der Teilungsgeschwindigkeit der Zellen (DEUFEL 1954). Diese Phase der Ölbildung hört indessen auf, sobald die Streckungsphase der Zellen einsetzt. Im pflanzenphysiologischen Sinne kann man hier also gewissermassen von einer *primären Phase* der Ölbildung sprechen, weil sie in die Bildungsphase des betreffenden Pflanzenteiles verlegt ist. In ihrer *sekundären Phase* befindet sich die Ölbildung dann, wenn sie sich später in der Pflanze unabhängig von der Zellteilung, aber, wie gesagt, in Abhängigkeit von den übrigen Lebensfunktionen vollzieht.

In der vorliegenden Untersuchung konnte auch nachgewiesen werden, dass der Ölgehalt beim Kalmus während des Sommers in allen Teilen der Pflanze wächst. Trotz der in den vorhergehenden Abschnitten erörterten nicht wenig widersprechenden Beobachtungen über den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Bildung der ätherischen Öle in den Pflanzen, kann allgemein festgestellt werden, dass *die Bildung des ätherischen Öls als ein abschliessendes Glied in die Vorgänge des Stoffwechselprozesses der Pflanze eingeht, sowie dass ätherisches Öl im allgemeinen dann am reichlichsten gebildet wird, wenn die Lebenstätigkeit der Pflanze am regsten ist*. Von dieser Grundfeststellung ausgehend lässt sich der Einfluss des Klimas und dessen Teilfaktoren, wie des Lichtes, der Wärme, der Feuchtigkeit u.dgl.m. auf die Ölbildung recht wohl erklären, während die einander oft entgegengesetzten höhenbedingten Unterschiede weitgehend als Anpassungen gedeutet werden können. Erstreckt man das allgemeine Gesetz, wonach die Grösse des Ertrags durch den jeweils am wenigsten günstigen Wachstumsfaktor bestimmt wird, auch auf die Bildung der ätherischen Öle, so lassen sich so manche anscheinend widersprechende Befunde erklären.

Die sekundäre Ölbildung ist bei verschiedenen Pflanzenarten sehr verschieden und stets mehr oder weniger von äusseren Faktoren abhängig. Beim Kalmus ist sie, wie in dieser Untersuchung gezeigt worden ist, sehr träge und nur verhältnismässig wenig äusserlich beeinflusst. Das ätherische Öl des Kalmus ist grösstenteils aus verhältnismässig hoch siedenden Bestandteilen zusammengesetzt und liegt zudem tiefer in der Pflanze verborgen als z.B. bei den



Labiaten, bei denen das verhältnismässig leicht flüchtige Öl seinen Sitz in den Drüsenhaaren an der Oberfläche der Pflanze hat und folglich weit leichter als beim Kalmus entweichen kann. Geht man davon aus, dass die beobachtete Zunahme des Ölgehalts aus der Differenz zwischen Ölbildung und Ölverlust gebildet ist, so ist also die tatsächliche Ölbildung bei Pflanzen eben vom Typ der Labiaten verhältnismässig grösser als z.B. beim Kalmus. Bei auch nur vorübergehender Schwächung des Stoffwechsels und damit auch der Ölproduktion kann man bei Labiaten leicht eine Abnahme des Ölgehalts in verschiedenen Teilen der Pflanze beobachten, ohne dass sie als ein Beweis für stattgefundene Wanderungen des Öls innerhalb der Pflanze gedeutet werden müsste. Beim Kalmus ist wiederum eine solche plötzliche Veränderung des Ölgehalts auch gar nicht zu erwarten, sondern der Ölgehalt steigt langsam im Beginn der Vegetationsperiode, und eine Abnahme stellt sich erst dann ein, wenn die Ölbildung Hand in Hand mit den Lebensfunktionen der Pflanze im Spätsommer nachzulassen beginnt. Eine ähnliche langsame Abnahme findet man also auch in welkenden Blättern, auch dies ein Beweis dafür, dass das ätherische Öl nicht in den Stoffwechsel der Pflanze zurückkehrt, da es ja nicht aus dem welken Blatt in die übrigen Teile der Pflanze wandert.

Wie früher erwähnt, kennt man aber auch noch eine dritte Phase der Ölbildung, nämlich die *postmortale Ölbildung*. Diese vollzieht sich in welkenden Pflanzenteilen völlig unabhängig von den Lebensfunktionen der Pflanze. Die erst neuerdings erfolgte Entdeckung dieser Form der Ölbildung setzt indessen keineswegs voraus, dass man bei der Klärung des allgemeinen Bildungsmechanismus der ätherischen Öle jetzt wieder zu den Theorien TSCHIRCHS von der resinogenen Schicht als Stätte der Ölbildung oder zu anderen schon früher vorgebrachten Auffassungen von der Ölbildung in der Zellwand zurückzukehren hätte. Allerdings hat ILSE ESDORN, die am eingehendsten die postmortale Ölbildung bei den Pflanzen untersucht hat, ich verweise hier nur auf ihre zahlreichen Arbeiten im Literaturverzeichnis, deutlich die Unabhängigkeit derselben von den Lebensfunktionen der Pflanze erwiesen und angenommen, dass sie ausschliesslich fermentativer Natur sei.

Eine solche postmortale Ölbildung wird indessen verständlich, wenn man das ätherische Öl als ein labiles System zahlreicher verschiedener Substanzen betrachtet, in dem das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Wir wissen z.B., dass jedes ätherische Öl beim Lagern allmählich verharzt. Dieser Prozess vollzieht sich bei verschiedenen Ölen mit ungleicher Geschwindigkeit; gewöhnlich beläuft sich sein jährlicher Betrag auf einige Prozente. Beim Analysieren des Kalmusöls (S. 87) wurde beobachtet, dass gewisse Bestandteile desselben, wie eben Myrcen und manche Sesquiterpene, in reiner Form in weniger als einer Stunde verharzen. Auch trotzdem nun die Bestandteile des ätherischen Öls kaum selbst einmal an den Orten ihres natürlichen Vorkom-

mens in reiner Form mit der umgebenden Luft in Berührung kommen, versteht es sich von selbst, dass die gesamte Aussenfläche der Öltropfen in der Pflanze unvergleichlich grösser als z.B. in einer Aufbewahrungsflasche ist und sich folglich auch die bei der Berührung mit der Luft hervorgerufenen Reaktionen dort weit rascher abspielen. Das ätherische Öl ändert also unablässig seine Zusammensetzung, aber auch sein Totalgehalt in der Pflanze kann sich nach dem gleichen Prinzip ändern, wie schon auf S. 48 erwähnt ist. Die sich in der Pflanze und zumal in den Sekretzellen abspielenden chemischen Veränderungen können nämlich durch Einwirkung äusserer Faktoren von solcher Beschaffenheit sein, dass es aus nichtflüchtigen Bestandteilen der Pflanze zu der Bildung von flüchtigen kommen kann.

Postmortale Ölbildung im Sinne ILSE ESDORNS hat man vorläufig nur bei einigen Pflanzenarten mit Gewissheit nachweisen können. Unter solchen Umständen dürfte es wohl verfrüht sein zu schliessen, inwieweit die Theorien über die postmortale Ölbildung bei den Pflanzen allgemeine Reichweite besitzen.

## V. Chemische Zusammensetzung des ätherischen Öls

### A. ANALYSENMETHODEN

Unsere heutige Auffassung von der chemischen Zusammensetzung des Kalmusöls (SEMMLER 1906; KLEIN 1931—33; SIMONSEN 1932—52; GUENTHER 1948—52, VI, p. 109; LEIMBACH & BOURNOT 1951, p. 154; A. MÜLLER 1951, p. 73, 143, 153; 1952, p. 129; GILDEMEISTER & HOFFMANN 1956, IV, p. 435—437) gründet sich, wie überhaupt die Kenntnis der käuflichen ätherischen Öle, auf recht zerstreute Analysen, wobei von verschiedenen Forschern mit unterschiedlichen Verfahren Öle untersucht wurden, deren genauer Ursprung nicht beachtet wurde. (Vgl. S. 30.) Oft berührt die Untersuchung nur einen bestimmten Teil oder eine Fraktion des Öls. Aus diesem Grunde findet man auch besonders in der älteren Literatur sehr widersprechende Angaben über die Bestandteile der ätherischen Öle und über deren Konstitution. Deswegen herrscht auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Kalmusöls eine unklare Vorstellung.

In der hier vorliegenden Untersuchung wird die Zusammensetzung des aus einheimischem Kalmus (*Rhizoma calami*) gewonnenen ätherischen Öls ermittelt und dieses Öl mit dem im Handel (Warenmarke Medimpex) befindlichen verglichen. Das Hauptgewicht wurde hierbei auf die Untersuchung der niedriger siedenden Bestandteile gelegt, über die bisher am wenigsten bekannt ist. Der erste Schritt ist dabei, wie allgemein beim Untersuchen ätherischer Öle,

die fraktionierte Destillation, die hier mit einer Kolonne ausgeführt wurde, die nach dem PODBIELNIAK-Prinzip arbeitet. Diese Kolonne erweist sich gerade für die Trennung der Terpene als effektiv, und mit ihrer Hilfe lassen sich die Bestandteile des ätherischen Öls in den verschiedenen Fraktionen bedeutend besser als mit gewöhnlichen Kolonnen anreichern. Einige von ihnen können so durch blosse Destillation in reiner Form gewonnen werden. Von den erhaltenen Fraktionen wurden zunächst Dichten, Brechungsindexe und spezifische Drehungen bestimmt, und dann jede Fraktion für sich, vor allem auf chromatographischem Wege, untersucht. Die wichtigsten Fraktionen der chromatographischen Trennung wurden durch Aufnahme von UR-Spektren, mit deren Hilfe sich die Bestandteile im allgemeinen identifizieren liessen, näher untersucht. Um die isolierten Bestandteile auch in den ursprünglichen Destillationsfraktionen nachzuweisen, wurden im Bedarfsfalle die UR-Spektren dieser Rohfraktionen aufgenommen. Ebenfalls wenn die Isolierung der Bestandteile in absolut reiner Form unmöglich oder überaus zeitraubend war, wurden die UR-Spektren sowohl der Rohfraktionen als auch der Fraktionen, die durch stufenweise Reinigungsphasen erhalten wurden, aufgenommen, wodurch so des öfteren die Bestandteile identifiziert werden konnten.

Die niedriger siedenden Fraktionen des Öls wurden in dieser Weise systematisch untersucht, so dass mit Sicherheit sämtliche vorkommenden Bestandteile des Öls tatsächlich erfasst wurden.

Über die vollständige Analyse der beiden Kalmusölsorten hinaus wurde noch das aus verschiedenen Teilen der Blätter isolierte Öl untersucht, wobei pharmazeutisch wichtige Daten als Ausdruck für die Qualität der Öle ermittelt wurden. Aus diesen auf S. 86 angegebenen Werten ist ersichtlich, dass das in den verschiedenen Teilen der Blätter vorkommende Öl dem im Wurzelstock vorkommenden sehr ähnlich ist, wenn auch einige Werte auf kleinere Unterschiede hindeuten.

## B. DIE BESTANDTEILE DES KALMUSÖLS

Den Hauptbestandteil des Kalmusöls bilden die Sesquiterpene. Auf sie wurde man schon im vorigen Jahrhundert aufmerksam, als KURBATOW (1874) im Kalmusöl einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  feststellte. BECKSTROEM (1902) sowie THOMS & BECKSTROEM (1902 a) fanden im Öl zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{24}$ , SEMMLER & SPORNITZ (1913) nur einen, so auch KELKAR & RAO (1934). ASAHINA & IMAI (1915) wiederum fanden im Öl reichlich Sesquiterpene, bringen aber keine näheren Angaben. RUZICKA, MEYER & MINGAZZINI (1922) kamen zu dem Ergebnis, dass das *Calamen* ein Gemisch eines vom Cadalin sich ableitenden bizyklischen sowie eines durch Dehydrierung leicht Azulene bildenden trizyklischen Sesquiterpens darstellt. Nach SORM, HOLUB, SYKORA,

MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER & HEROUT (1953) besteht der Sesquiterpenanteil des Kalmusöls aus 11 verschiedenen Sesquiterpenen (vgl. Tab. 9).<sup>1</sup>

Tabelle 9

Bestandteile des Kalmusöls.<sup>2</sup>

	Untersuchtes Öl	Autor	Konstitutionsaufklärung	Vorkommen in der Natur
Camphen $C_{10}H_{16}$	Russisch	SEMMLER & SPOR- NITZ (1913)	Allg. bekannt	In mehreren äther. Ölen
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)		
	Einheimisch	Diese Arbeit		
	Käuflich	—»—		
(α-Pinen $C_{10}H_{16}$ )	Russisch	KURBATOW (1874)	—»—	—»—
	—»—	SEMMLER & SPOR- NITZ (1913)		
Myrcen $C_{10}H_{16}$	Einheimisch	Diese Arbeit	—»—	—»—
	Käuflich	—»—		
β-Elementen $C_{15}H_{24}$	Holländisch	SORM, HOLUB, SY- KORA, MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER & HE- ROUT (1953)	Endgült. Strukturfor- mel unbekannt. Grün- det sich auf das Ele- mangerüst. SYKORA, CERNY, HEROUT & SORM (1954); SYKORA, HEROUT, PLIVA & SORM (1954)	Nicht in an- deren äther. Ölen
Humulen <sup>3</sup> $C_{15}H_{24}$	—»—	—»—	SORM, STREIBL, PLIVA, & HEROUT (1951); SORM, STREIBL, JARO- LIM, NOVOTNY, DO- LEJS & HEROUT (1954); FAWCETT & HARRIS (1954); CLARKE (1954)	In mehreren äther. Ölen

<sup>1</sup> Auch die einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen *ar-Curcumen*, *Calamene* und *Calacoren* werden hier analog wie bei GUENTHER (1948—52; II, p. 81—125) zu den Sesquiterpenen gezählt, weil sie ihrer Natur nach ihnen am nächsten kommen.

<sup>2</sup> Die eingeklammerten Namen beziehen sich auf Verbindungen, die nur bei vereinzelten nicht unwiderleglichen Analysen spezieller Kalmusöle angetroffen oder deutlich während der Analyse selbst gebildet worden sind.

<sup>3</sup> Synonym mit β-Caryophyllen (HEROUT, STREIBL, MLEZIVA & SORM 1949).

Tabelle 9 (Forts.)

	Untersuchtes Öl	Autor	Konstitutionsaufklärung	Vorkommen in der Natur
$\beta$ -Caryophyllen $C_{15}H_{24}$	Holländisch	SORM, HOLUB, SYKORA, MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER & HEROUT (1953)	SORM, DOLEJS & PLIVA (1950); BARTON, BRUN & LINDSAY (1952); ATWATER & REID (1953); RAMAGE & WHITEHEAD (1954)	In mehreren äther. Ölen
Guajen $C_{15}H_{24}$	—»—	—»—	Endgült. Strukturformel unbekannt. Bei Hydrierung entsteht Tetrahydroguajen (SORM, DOLEJS, KNESSL & PLIVA 1950)	Nicht in anderen äther. Ölen
$\alpha$ -Cadinen $C_{15}H_{24}$	—»—	—»—	PLIVA, HEROUT, SCHNEIDER & SORM (1953); HEROUT & SANTAVY (1954)	In mehreren äther. Ölen
$\beta$ -Selinen $C_{15}H_{24}$	—»—	—»—	RUZICKA, WIND & KOOLHAAS (1931)	Auch in einigen anderen äther. Ölen
Calaren $C_{15}H_{24}$	—»—	—»—	Völlig unbekannt	Nicht in anderen äther. Ölen
	Einheimisch Käuflich	Diese Arbeit —»—		
Tricykl. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$	Holländisch	SORM, HOLUB, SYKORA, MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER & HEROUT (1953)	Völlig unbekannt	—»—
ar-Curcumen $C_{15}H_{22}$	—»—	—»—	PLIVA, HEROUT & SORM (1951)	In mehreren äther. Ölen
Calamenen $C_{15}H_{22}$	Japanisch	THOMS & BECKSTROEM (1902 a, 1913); BECKSTROEM (1902)	SORM, VERES & HEROUT (1953)	Nicht in anderen äther. Ölen
	Holländisch	SORM, HOLUB, SYKORA, MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER & HEROUT (1953)	—»—	
Calacoren $C_{15}H_{20}$	—»—	—»—	PLIVA, HEROUT, SCHNEIDER & SORM (1953)	—»—

Tabelle 9 (Forts.)

	Untersuchtes Öl	Autor	Konstitutions- aufklärung	Vorkommen in der Natur
(Azulene)	Russisch	KURBATOW (1873)	Unbekannt	In mehreren äther. Ölen
Monocykl. Terpen- alkohol $C_{10}H_{18}O$	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)	Völlig unbekannt	Nicht in an- deren äther. Ölen
Calamenol $C_{15}H_{24}O$	Russisch	SEMMLER & SPOR- NITZ (1913)	Endgült. Strukturfor- mel unbekannt	—»—
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)		
	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)		
Calameon $C_{15}H_{26}O_2$		VON SODEN & RO- JAHN (1904)	TREIBS (1949)	—»—
	Japanisch	THOMS & BECK- STROEM (1901, 1902 a und b)		
	Russisch	SEMMLER & SPOR- NITZ (1913)		
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)		
	Holländisch	SORM & HEROUT 1948 a)		
	Einheimisch	Diese Arbeit		
	Käuflich	—»—		
Monoterpen- aldehyd $C_{10}H_{16}O$	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)	Völlig unbekannt	—»—
d-Campher $C_{10}H_{16}O$	Russisch	SEMMLER & SPOR- NITZ (1913)	Allg. bekannt	In mehreren äther. Ölen
	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)		
	Einheimisch	Diese Arbeit		
	Käuflich	—»—		
(Acoron und Iso- acoron $C_{15}H_{24}O_2$ )	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)	SORM & HEROUT (op.c.)	Nicht in an- deren äther. Ölen
(Calamon $C_{15}H_{26}O$ )	—»—	—»—	Völlig unbekannt	—»—

Tabelle 9 (Forts.)

	Untersuchtes Öl	Autor	Konstitutionsaufklärung	Vorkommen in der Natur
(Cineol)	Russisch	TSCHERNUCHIN (1928)	Allg. bekannt	In mehreren äther. Ölen
Acoroxyd $C_{15}H_{24}O$	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)	Völlig unbekannt	Nicht in anderen äther. Ölen
(Eugenol, Aceteugenol und Eugenolmethyl-äther)	Japanisch	BECKSTROEM (1902); THOMS & BECKSTROEM (1902 a)	Allg. bekannt	In mehreren anderen äth. Ölen
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)		
Asaron $C_{12}H_{16}O_3$	Japanisch	THOMS & BECKSTROEM (1902 a);	GATTERMANN & EGERS (1899); RAO & SUBRAMANIAM (1937);	Auch in einigen anderen äther. Ölen (siehe Text)
	Russisch	SEMMLER & SPORNITZ (1913);	QUDRAT-I-KHUDA, MUKHERJEE & GHOSH (1939); BERT (1941);	
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)	SORM & HEROUT (op.c.)	
	Holländisch	SORM & HEROUT (1948 a)		
	Einheimisch	Diese Arbeit		
	Käuflich	—»—		
(Asarylaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ )	Japanisch	THOMS & BECKSTROEM (1902 a); ASAHINA & IMAI (1915);	GATTERMANN & EGERS (1899)	Nicht in anderen äther. Ölen
	Holländisch	VAN ALPHEN (1927)		
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)		
Heptylsäure und Palmitinsäure	Japanisch	BECKSTROEM (1902); THOMS & BECKSTROEM (1902 a)	Allg. bekannt	Oft als Verunreinigungen in äther. Ölen
	Indisch	KELKAR & RAO (1934)		
Essig- und Palmitinsäureester	Japanisch	BECKSTROEM (1902); THOMS & BECKSTROEM (1902 a)	—»—	—»—
Butter- und Palmitinsäureester	Indisch	KELKAR & RAO (1934)	—»—	—»—

Ich habe mit Hilfe der UR-Spektren feststellen können, dass das Kalmusöl mehrere Sesquiterpene enthält. Nie konnte aber mit Sicherheit entschieden werden, welche von diesen aus dem Naturöl selbst stammen, welche wiederum möglicherweise beim Isolieren des Öls oder während der fraktionierten Destillation gebildet worden sind. Darum wurde hier auf eine nähere Analyse der Sesquiterpenkomponenten des Kalmusöls verzichtet. Nur das *Calaren* wurde rein isoliert und UR-spektroskopisch identifiziert.

Neben Sesquiterpenen enthält das Kalmusöl auch kleine Mengen Monoterpene, die bei der fraktionierten Destillation schon in den am niedrigsten siedenden Fraktionen überdestillieren. Auf diese Monoterpene wurde zuerst KURBATOW (1874) aufmerksam, und gibt im Kalmusöl  *$\alpha$ -Pinen* an, ohne jedoch eine Identifizierungsreaktion ausgeführt zu haben. Auch SEMMLER & SPORNITZ (1913) nebst KELKAR & RAO (1934) behaupten, diese Substanz im Kalmusöl gefunden und sie als Pinennitrosochlorid direkt aus der Destillationsfraktion identifiziert zu haben, was jedoch nicht als ein einwandfreies Verfahren zu betrachten ist.

Dagegen fand ich in keinem der von mir untersuchten Kalmusöle  *$\alpha$ -Pinen* trotz systematischen Analysierens der niederen Destillationsfraktionen mittels chromatographischer Methoden unter Verwendung von Aluminiumoxyd als Adsorbens und darauf folgender UR-spektrometrischer Untersuchung jeder einzelnen Fraktion. Wohl aber liess sich in den niedriger siedenden Fraktionen des Kalmusöls *Myrcen* nachweisen, und zwar sowohl in einheimischen Öl als auch im käuflichen Kalmusöl. Die Identifizierung geschah durch einen Vergleich der UR-Spektren mit denen des von PLIVA & HEROUT (1950) aus anderen ätherischen Ölen isolierten Myrcens. Das Myrcen tritt wahrscheinlich sehr häufig als Bestandteil des Kalmusöls auf, bildet aber leicht azeotrope Gemische mit anderen niederen Terpenen und lässt sich destillativ nicht trennen. Ausser Myrcen isolierte ich aus den niedriger siedenden Fraktionen beider untersuchten Kalmusöle *Camphen*, dessen Vorkommen SEMMLER & SPORNITZ (1913) sowie KELKAR & RAO (1934) in den von ihnen untersuchten Kalmusölen berichtet haben. Auch die Identifizierung des Camphens erfolgte durch Vergleich der UR-Spektren der rein isolierten Substanz mit den UR-Spektren des Camphens der Firma Eastman Kodak Co. Die früheren Beobachtungen beruhen ausschliesslich auf der Identifizierung des Camphens als Isoborneol. Die niedriger siedenden Fraktionen des Kalmusöls bestehen also aus Camphen und Myrcen, und nicht aus Camphen und  *$\alpha$ -Pinen*, wie früher behauptet worden ist. Aus dem einheimischen Kalmusöl liessen sich im ganzen etwa 3 g Camphen gewinnen, das sind etwa 1.2 % des untersuchten Öls. Beim käuflichen Kalmusöl war die Ausbeute ungefähr gleich gross. Die Menge des Myrcens beläuft sich auf ca. 0.6—0.7 % in beiden untersuchten Ölen.

Ausser den Mono- und Sesquiterpenen sind als Bestandteile des Kalmusöls

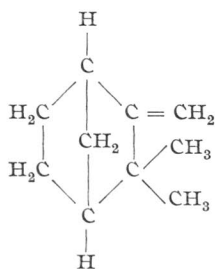


auch *Azulene* genannt worden. Ihre Identifizierung erfolgte aber lediglich auf Grund der Farbe (KURBATOW 1873). RUZICKA, MEYER & MINGAZZINI (1922), NAVES (1946) sowie SORM & HEROUT (1948 a) haben festgestellt, dass aus Calamen durch Dehydrierung leicht Guajazulen gebildet wird. SORM, HOLUB, SYKORA, MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER & HEROUT (1953), die das Calamen als ein Gemisch von 11 verschiedenen Terpenen beschrieben hatten, wiesen nach, dass das genannte Azulen aus *Guajen* gebildet wird. SORM & HEROUT (op.c.) nehmen an, dass das natürliche Kalmusöl nicht Azulene enthält, dass aber diese sehr leicht entweder beim Destillieren oder möglicherweise in sehr geringen Mengen schon beim Isolieren des Öls selbst entstehen. Ich habe beobachtet, dass bei der Destillation im Vakuum (10–15 mm Hg) die am höchsten siedenden Fraktionen grünlich sind. Destilliert man aber den höher siedenden Teil des Öls im Hochvakuum, so ist die grüne Farbe nicht einmal in den letzten Fraktionen wahrnehmbar.

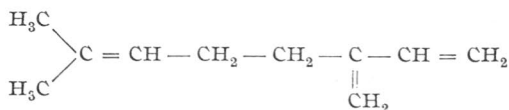
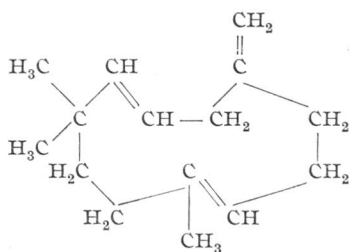
Als wichtigster Bestandteil des Kalmusöls gilt im allgemeinen das *Asaron*, das in den höher siedenden Fraktionen Sdp. 180–190°/12 mm Hg des Kalmusöls anzutreffen ist, aus denen es auch die meisten Untersucher des Kalmusöls isoliert haben. Als Bestandteil des Kalmusöls kannte man es schon im vorigen Jahrhundert. Ausser im Kalmusöl, ist das Asaron auch in anderen ätherischen Ölen angetroffen worden. Am längsten bekannt ist sein Vorkommen in der Wurzel von *Asarum europaeum* L. (GRÄGER 1830; SCHMIDT 1845; A. PETERSEN 1888; MILLER 1902; BRISSEMORET & COMBES 1906; KOFLER 1918; GERÖ 1928; ORIENT 1930; BRUCKNER & SZEKI 1932; ABDULMENEV 1945). BRISSEMORET & COMBES (op.c.) haben es ausserdem in den Blattstielen und Blättern derselben Pflanze gefunden. Ferner hat man es in dem ätherischen Öl der Wurzeln von *Asarum caudatum* Lindl. (BURLAGE & LYNN 1927) und *Asarum arifolium* Mchx (MILLER 1902), der Früchte von *Daucus carota* L. (ASAHINA & TSUKAMOTO 1926), der Fruchtsände von *Piper angustifolium* Ruiz et Pavon (THOMS 1904), der Sprosse von *Orthodon asaroniferum* Fujita (FUJITA 1941, 1943 a und b) und der Wurzelstöcke von *Acorus gramineus* Soland. (KIMURA 1926) nachgewiesen.

Man arbeitete lange an der Aufklärung der chemischen Natur des Asarons (POLECK 1884; RIZZA & BUTLEROV 1884, 1887; W. WILL 1888), und als GATTERMANN & EGGERS (1899) die Strukturformel des Asarons aufstellten, hielt man diesen Stoff gewissermassen für endgültig bearbeitet. THOMS & BECKSTROEM (1902 a) isolierten es in reiner Form aus einer bei 272–340° siedenden Fraktion des Kalmusöls und fanden, dass es bei 61° schmolz. Die Identifizierung erfolgte durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Asarylaldehyd (Schmp. 114°) und weiter zu Asaronsäure (Schmp. 144°). Ebenso gelang es den Autoren durch Behandeln der betreffenden Destillationsfraktion mit Arsen- oder Phosphorsäure das Asaron als para-Asaron ( $C_{12}H_{16}O_3$ )<sub>3</sub> zu isolieren.

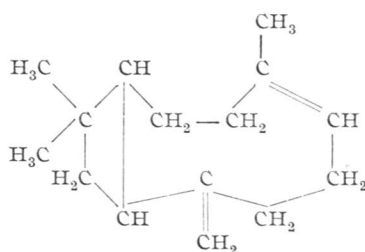
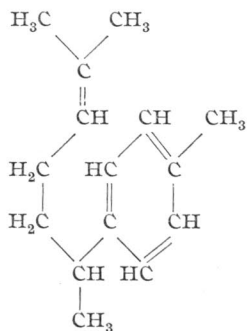
## Strukturformeln der im Kalmusöl



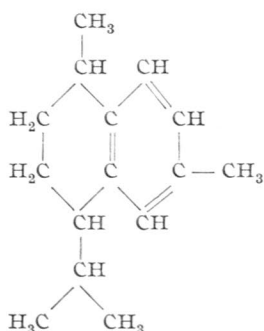
Camphen

 $\beta$ -Myrcen

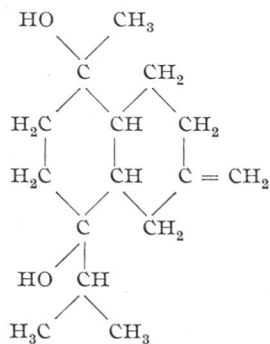
Humulen

 $\beta$ -Caryophyllen

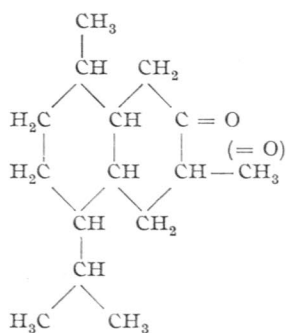
ar-Curcumen



Calamenen



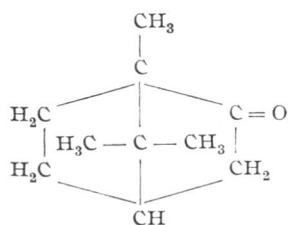
Calameon



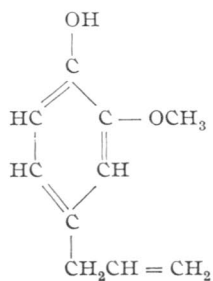
Acoron und Isoacoron

(Lage der 2. Ketogruppe unbekannt)

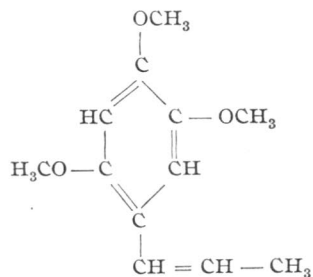
gefundenen Bestandteile.



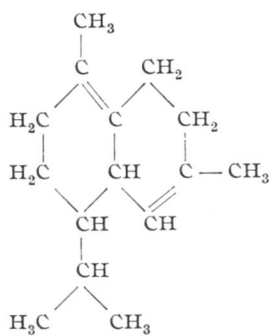
d-Campher



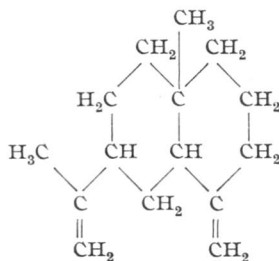
Eugenol



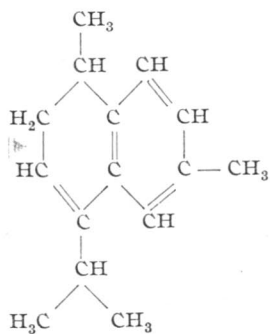
Asaron



$\delta$ -Cadinen



$\beta$ -Selinen



Calacoren

Ausser den obenerwähnten Forschern haben SEMMLER & SPORNITZ (1913) Asaron aus russischem Kalmusöl abgetrennt und es wie THOMS & BECKSTROEM (op.c.) identifiziert. Auch KELKAR & RAO (1934) schieden es aus indischem Kalmusmaterial ab und fanden, dass das so gewonnene Asaron bei Behandlung mit Arsensäure leicht in para-Asaron übergeht. Auf diese Weise liess sich aus dem Öl ein Asaron gewinnen, das ebenso wie das von THOMS & BECKSTROEM isolierte fest war.

Trotz des obig Gesagten war der chemische Bau des im Kalmusöl vorkommenden Asarons nicht völlig aufgeklärt. Schon KELKAR & RAO (op.c.) stellten fest, dass das Asaron nicht aus den Fraktionen des Öls auskristallisierte, obwohl Fraktionen isoliert wurden, die auf Grund der Methoxylbestimmung sogar bis zu 85 % Asaron enthielten. RAO & SUBRAMANIAM (1935) schliessen aus diesem Befund, dass das aus indischem Pflanzenmaterial isolierte Öl das Allyl-Isomere des Asarons enthält. Das Vorhandensein eines solchen Allyl-Isomeren wäre in der Tat recht überraschend, hat doch BERT (1941) eine grosse Anzahl verschiedener Allylbenzolderivate synthetisiert und u.a. wiederholt versucht, auch das Allyl-Isomere des Asarons darzustellen, findet jedoch, dass dabei stets nur ein Propenylderivat entsteht. Wahrscheinlich findet während der Reaktion eine Verschiebung der Doppelbindung statt. Alle übrigen Trimethoxybenzolderivate lassen sich dagegen leicht nach BERT synthetisieren. RAO & SUBRAMANIAM (1935) geben in ihrer Arbeit auch zu, dass das gewonnene Produkt nicht ganz rein war, widerrufen (1937) denn auch ihre eigene Angabe und stellen fest, dass es sich in Wirklichkeit um ein Isomeres des Asarons handelt, das sie  $\beta$ -Asaron nennen. Welches von diesen der cis-, welches der trans-Form entspricht, bleibt noch unentschieden. Auch der in dieser Arbeit behandelte Stoff unterscheidet sich von dem von THOMS & BECKSTROEM (op.c.) isolierten Asaron u.a. dadurch, dass er flüssig ist.

QUDRAT-I-KHUDA, MUKHERJEE & GHOSH (1939) erwähnen eine Substanz namens *Calamol*, die den Hauptanteil des von ihnen untersuchten Kalmusöls bildet. Bei der Alkalibehandlung wird sie leicht zu Isocalamol isomerisiert. Am Ende ihrer Arbeit konstatieren die Autoren jedoch, dass die Substanz in ihren Eigenschaften durchaus dem von RAO & SUBRAMANIAM (1935) isolierten Asaron gleicht. Calamol dürfte mit  $\beta$ -Asaron identisch sein.

Auch SORM & HEROUT (1948 a) gelang es nicht, Asaron in kristalliner Form darzustellen, und sie nehmen darum an, dass es sich auch in diesem Falle um  $\beta$ -Asaron handelt. Sie gebrauchen jedoch für den Stoff die Bezeichnung Iso-asaron.

Nach meinen eigenen Erfahrungen lässt sich Asaron nicht leicht aus den Fraktionen des Kalmusöls auskristallisieren, obwohl sich dieser Stoff mittels verschiedener Verfahren ziemlich stark in denselben anreichern lässt. Auf Grund der bisherigen Angaben über die Natur dieser Substanz ist es jedoch

schwierig zu entscheiden, ob der in der Natur auftretende Stoff Asaron oder  $\beta$ -Asaron oder etwa ein Gemisch beider ist, denn nach allem zu urteilen, hat man es mit Isomeren zu tun, die bei den verschiedenen Behandlungen leicht ineinander übergehen.

Als Begleitstoff des Asarons tritt im käuflichen Kalmusöl oft *Asarylaldehyd* auf. VAN ALPHEN (1927) stellte jedoch fest, dass frisch destilliertes Kalmusöl nicht Asarylaldehyd enthält, sondern dass dieser Stoff durch Oxydation des Asarons entsteht, wenn das Öl während längerer Zeit der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt ist.

In den von mir untersuchten Kalmusölproben liess sich Asarylaldehyd nicht nachweisen.

An anderen Sauerstoffverbindungen treten im Kalmusöl auch *d-Campher* und *Calameon* auf. Diese wurden von mir in reiner Form aus den von mir untersuchten Kalmusölen isoliert. Das UR-Spektrum des Calameons wird hier zum ersten Male wiedergegeben.

Viele Forscher beschreiben das Vorkommen von *Calamenol* im Kalmusöl. Diese Verbindung, die im Kalmusöl oft in verhältnismässig grossen Mengen (oft mehr als 10 %) vorkommt, ist ziemlich labil, denn durch Wasserabspaltung erhält man leicht das Sesquiterpen  $C_{15}H_{22}$  (SEMMLER & SPORNITZ 1913). SORM & HEROUT (1948 a) wiederum haben gefunden, dass Calamenol ein Stoffgemisch ist, das aus 78 % *Acoroxyd* und nur 22 % eines Alkohols, *Calamenenol*, besteht. Nach TREIBS (1949) entsteht Calamenol sehr leicht aus Calameon durch Abspaltung von Wasser, weshalb man annehmen kann, dass das Calamenol (Calamenenol + Acoroxyd) kaum zu den Bestandteilen des natürlichen Kalmusöls gehört, sondern vielleicht schon beim Isolieren des Öls aus dem Pflanzenmaterial entsteht.

Meine UR-Spektren zeigen (S. 109), dass die von mir untersuchten Ölproben auch Enole enthalten, allerdings nur in verhältnismässig geringen Mengen. Diese Verbindungen wurden nicht weiter untersucht.

Auch der von SORM & HEROUT (op.c.) isolierte monozyklische *Monoterpenalkohol*  $C_{10}H_{18}O$  und der *Monoterpenaldehyd*  $C_{10}H_{16}O$  waren in den von mir untersuchten Kalmusölen nicht sicher nachzuweisen. Das auf S. 98 abgebildete UR-Spektrum (Abb. 20) u.a. erweist jedoch, dass auch in den verhältnismässig niedrig siedenden Fraktionen des Öls wahrscheinlich geringe Mengen an Alkoholen und Aldehyden vorkommen. Weil diese aber nicht näher untersucht wurden, kann nicht gesagt werden, ob die Hydroxylabsorptionen des UR-Spektrums vielleicht von den Sesquiterpenalkoholen oder von einem Alkohol des Typus  $C_{10}H_{18}O$  herrühren. Auch das Vorkommen des von SORM & HEROUT (op.c.) erwähnten Calamons im Kalmusöl ist als sehr hypothetisch zu betrachten, denn den Autoren selbst gelang es nicht, dasselbe rein zu isolieren.

*Acoron* und *Isoacoron* ( $C_{15}H_{24}O_2$ ) kommen in den am höchsten siedenden Fraktionen sowie im Destillationsrückstand des Kalmusöls vor (SORM & HE-ROUT 1948 b) und können folglich kaum als Bestandteile des natürlichen Kalmusöls angesehen werden.

TSCHERNUCHIN (1928) gibt an, in den niedriger siedenden Fraktionen des russischen Öls *Cineol* gefunden zu haben. Da er es aber nur durch die Jodreaktion identifiziert hat, verdient seine Mitteilung wohl kaum ernstlichere Beachtung, zumal das *Cineol* ausser von ihm von keinem anderen im Kalmusöl nachgewiesen wurde.

Das japanische und das indische Kalmusöl enthalten geringe Mengen *Eugenol*, *Aceteugenol* und *Eugenol-Methyläther*, während im käuflichen Kalmusöl *aliphatische Säuren* und *Ester* sehr oft als Verunreinigungen auftreten.

## SPEZIELLER TEIL

### VI. Bestimmung des Gehalts an ätherischem Öl

#### A. ALLGEMEINES

Der Gehalt der Drogen an ätherischem Öl wird im allgemeinen mit Hilfe der Wasserdampfdestillation bestimmt, was ja von grundlegender Bedeutung bei der Auswertung ölführender Drogen ist. Eine der ältesten quantitativen Bestimmungsweisen ist das Verfahren des Deutschen Arzneibuches, bei dem das gewonnene Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Pentan extrahiert wird. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand gewogen. Die Fehlerquellen bei einem solchen Verfahren sind natürlich gross.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts gab es mehrere Verfahren, die zur quantitativen Bestimmung ätherischer Öle mittels der Wasserdampfdestillation geeignet waren (DAFERT, KOFLER, MAYRHOFFER, POLLAK & WASICKY 1930, II, p. 1388).

Vor etwa 25 Jahren fand man, dass durch Rückleiten des Wassers in das Destilliergefäss die Anlage so abgeändert werden kann, dass sich das Öl während der Destillation anreichert. Als erster legte CLEVINGER (1928) einen nach diesem sog. Rückflussprinzip arbeitenden Apparat vor, der als Grundtyp in fast sämtliche heute gebrauchten Apparate eingeht. Neben diesem Apparat hat man sich in geringerem Ausmass auch des sog. GEYERSCHEN Apparats sowie der von KUHN (1934), H. WILL (1934), HORKHEIMER (1935), WASICKY, GRAF & BAYER (1935), H. UNGER (1936) nebst PANZER (1939) empfohlenen Verfahren bedient. Diese werden in der Arbeit von K. KOCH (1939) näher erörtert, weshalb auf sie hier nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Auf CLEVENGERS Gerät bauen auch die von MORITZ (1938, 1940) beschriebenen Geräte. Von diesen hat das ältere neben dem CLEVENGERSchen Apparat die weiteste Anwendung gefunden. Beide haben jedoch später manigfache Verbesserungen erfahren.

In Finnland und auch in den anderen Ländern des Nordens wendet man heute meistens die von KARMA (1948, 1949 a und b, 1952) aus dem älteren

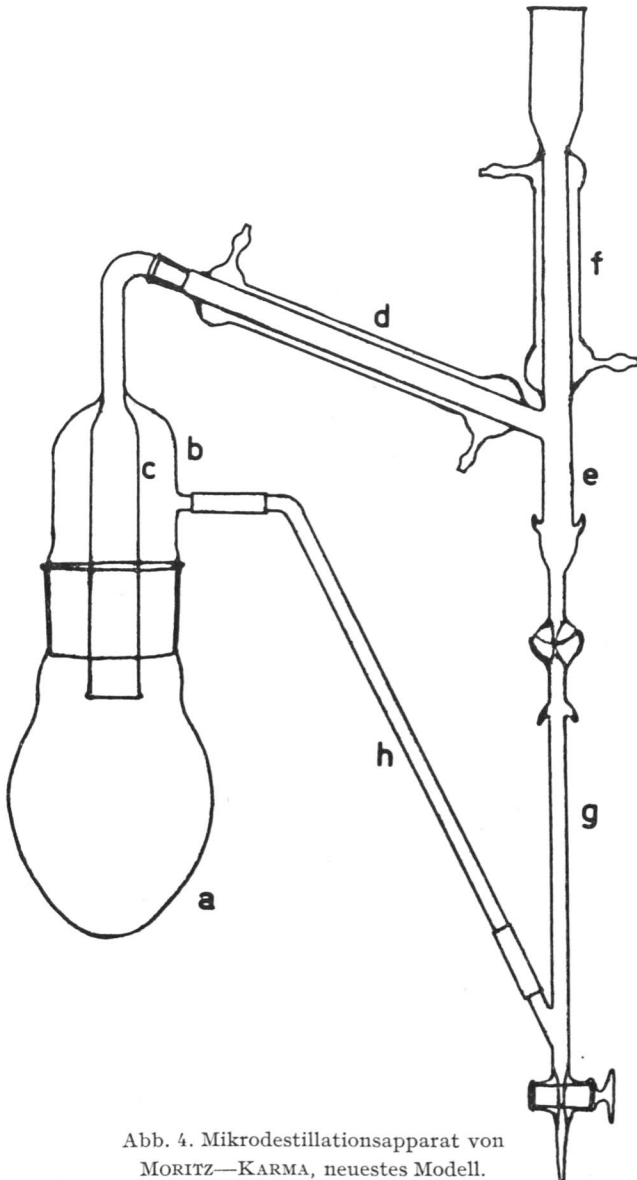


Abb. 4. Mikrodestillationsapparat von MORITZ—KARMA, neuestes Modell.

Gerät von MORITZ weiterentwickelten Apparate an. Für die in dieser Arbeit beschriebenen quantitativen Bestimmungen wurde ausschliesslich die gerade erwähnte, von KARMA und mir noch weiterentwickelte Destillationsanlage benutzt. Abb. 4 zeigt den Apparat in seiner neuesten Ausführung. Der Kolben *a* trägt einen zylinderförmigen Aufsatz, dessen Mantel *b* den Drogenbehälter *c* umschliesst. Vom Kopf des Drogenbehälters führt eine Schliffverbindung zum Liebigkühler *d*. Der Kühler führt direkt in ein Trennrohr *e*, dessen oberer Teil als Rückflusskühler *f* ausgebildet ist, und dessen unterer Teil durch Kugelschliff mit einer 0.8 ml fassenden Mikrobürette *g* verbunden ist, die ihrerseits durch das schräg aufwärts gehende Rückflussrohr *h* mit dem Mantel *b* vereinigt ist.

Die Füllung des Drogenbehälters erfolgt in der Weise, dass die zu untersuchende Droge gleichmässig auf ein Tuchstück ausgebreitet, dieses zusammengerollt und in den Behälter eingesetzt wird, wobei dafür zu sorgen ist, dass ein freier Durchgang des Wasserdampfes gewährleistet ist. Danach füllt man die Mikrobürette und das Rückflussrohr mit Wasser, wobei darauf zu achten ist, dass keine Luftblasen im System zurückbleiben. Die Wasserfüllung lässt sich am besten mit einem Trichter und mit einem langen Gummischlauch von unten her durch den Hahn der Mikrobürette vornehmen. Das Wasser steigt dann bis zu der Höhe, in der das Rückflussrohr *h* in den Mantel einmündet.

Der Apparat arbeitet folgendermassen: Beim Erhitzen der Kochflasche durchströmt der Wasserdampf den Drogenbehälter und erwärmt diesen zugleich von aussen her, zwischen Behälter und Mantel. Der Wasserdampf reisst das ätherische Öl der Droge mit sich. Das so gebildete Dampf-Öl-Gemisch wird im Kühler zur Flüssigkeit kondensiert und fliesst in das Trennrohr, wo das Öl auf der Wasseroberfläche sich ansammelt und das Wasser durch das Rückflussrohr in die Kochflasche zurückfliesst. Nach beendeter Destillation lässt man das Kühlwasser aus dem Liebigkühler abfliessen und leitet während einiger Minuten Wasserdampf zum Lösen des anhaftenden ätherischen Öls hindurch.

Will man genau arbeiten, so schickt man zur Erzielung unter sich vergleichbarer Werte durch das System jedesmal exakt die gleiche Zeit lang Dampf hindurch. Danach wartet man 15–20 Minuten, bis sich die Temperatur im Trennrohr und in der Mikrobürette an die Aussentemperatur angeglichen hat, und lässt erst dann durch Öffnen des Hahns der Mikrobürette das Öl aus dem Trennrohr in die Mikrobürette einfliessen. Nach der Ablesung spült man Kühler, Trennrohr und Mikrobürette sorgfältig, zuerst mit Alkohol oder Aceton, dann mit Wasser, schliesst erneut das System, füllt Trennrohr, Bürette und Rückflussrohr mit Wasser, und hat so den Apparat für die Destillation der folgenden Fraktion vorbereitet. Die fraktionierte Wasserdampfdestillation ist so lange fortzusetzen, bis man zu der sog. Nullfraktion kommt, d.h. bis



kein Öl mehr aus der Droge überdestilliert. Die in den verschiedenen Fraktionen gemessenen Ölmengen werden addiert und mit dem spez. Gewicht des Öls multipliziert. Das Ergebnis wird gewöhnlich in Prozenten der in den Behälter eingewogenen Droge angegeben (vgl. näher S. 79).

Das ursprüngliche Verfahren von CLEVINGER (op.c.) haben zunächst COCKING & MIDDLETON (1932, 1935) weiter ausgebaut. Ihr Gerät lag auch dem Mikrodestillationsapparat der Britischen Pharmakopöe zugrunde. Weiter haben MEEK & SALVIN (1937), ROWAAN & VAN DUUREN (1937), ULLRICH & SCHNEIDER (1937), BAUER & POHLOUDEK (1942, 1943), MCKERN & SMITH-WHITE (1949), SCHMERSAHL (1950, 1951), KAISER & LANG (1951), LANG (1952), E. PETERSEN (1952), STEINER & HOCHHAUSEN (1952), BRÜCKNER (1953), MATTHIAS (1953), REITSEMA & BAARMANN (1953), SCHIRM (1953), WICHTL (1954) sowie BAUERMEISTER & HAGENSTRÖM (1955) an der Weiterentwicklung dieses Verfahrens mitgewirkt.

Sowohl die Apparate von MORITZ (op.c.) als auch von KARMA (op.c.) unterscheiden sich von dem CLEVINGERSchen erstens darin, dass in ihnen die Droge in einen besonderen Drogenbehälter gelegt wird, in dem sie dann der Einwirkung des durchströmenden Dampfes ausgesetzt ist. Die Bedeutung des Drogenbehälters wird auch von HACKFORTH-JONES (1951), CARSON (1954) und KALITZKI (1954) hervorgehoben, die feststellen, dass die ätherischen Öle in weit grösserem Umfang zerfallen, wenn die Droge direkt in das Wasser des Destillationsgefässes eingetragen wird.

Alle diese auf dem Rückflussprinzip aufbauenden Apparate haben im Vergleich zu den älteren den Vorteil, dass sich im Destillat keine grossen Wassermengen ansammeln. Infolgedessen fällt der durch die Löslichkeit des Öls verursachte Fehler erheblich kleiner aus.

Im Apparat von MORITZ wie auch im Originalapparat von CLEVINGER beträgt die Ablesungsgenauigkeit der Mikrobürettenskala  $\frac{1}{10}$  ml. Hinsichtlich dieser sind später zahlreiche Verbesserungen durchgeführt worden. FLÜCK, HEGNAUER & HOFFMANN (1949) benutzten eine sog. Mikro-CLEVINGER-Apparatur, die eine Ablesungsgenauigkeit von  $\frac{1}{50}$  ml erlaubte. Vorher hatten aber schon ULLRICH & SCHNEIDER (1937) ein Gerät vom CLEVINGER-Typ vorgelegt, bei dem die Mikrobürettenskala bis auf  $\frac{1}{1000}$  ml genau eingeteilt war. BOURNOT (1953) und BRÜCKNER (1953) empfehlen diesen Apparat zur quantitativen Bestimmung von ätherischen Ölen. Der Mikrodestillationsapparat von KARMA wiederum verwendet eine Bürette von 0.8 ml mit einer Skaleneinteilung von  $\frac{1}{100}$  ml. Der Abstand zwischen zwei Teilstrichen beträgt etwa 2 mm. Es ist also bei der Ablesung eine approximative Genauigkeit von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{10}$  Skalenteilen möglich, besonders wenn eine Lupe zu Hilfe genommen wird. Der Ablesungsfehler beläuft sich also ungefähr auf  $\pm 0.001$ — $0.002$  ml.

MORITZ (1940) und KARMA (1948, 1949 a) empfehlen die Anwendung von

25 %-iger Kochsalzlösung im Kolben zur Erhöhung des Siedepunktes. MEEK & SALVIN (1937) dagegen schlagen zu diesem Zweck Glycerin vor. Meiner Erfahrung nach erzielt man aber wenigstens im Falle der Wasserdampfdestillation von Kalmusöl kein besseres Ergebnis bei Zusatz von Kochsalz zum Kochwasser. Auch FLÜCK, HEGNAUER & HOFFMANN (1949) sowie KAISER & LANG (1951) halten beim Arbeiten mit dem Mikro-CLEVINGER-Apparat den Gebrauch von Kochsalzlösung bzw. Glycerin für unnötig. KAISER & HASENMAIER (1956) haben nachgewiesen, dass ein Glycerinzusatz sogar zu der Freisetzung gewisser flüchtiger Bestandteile aus dem Pflanzenmaterial beim Kochen beitragen kann. Ebenso verursacht Säurezusatz bei der Wasserdampfdestillation von Kamillenblüte eine stärkere Bildung von Azulenen. Dies erweist, dass es im allgemeinen besser ist, Zusätze zu vermeiden, sofern man aus der Droge nur denjenigen Teil zu bestimmen wünscht, der mit dem gewöhnlichen Wasserdampf überdestilliert.

Wie KOFLER & KRÄMER (1931), MORITZ (1940), ANNA BODI (1943), SCHNIDERSCHITSCH (1943), KARMA (1949 a und b) sowie DECKENBROCK (1952), BRÜCKNER (1953), WICHTL (1954) und BAUERMEISTER & HAGENSTRÖM (1955) gezeigt haben, wirkt auch der Zerkleinerungsgrad der Droge ausschlaggebend auf das Ergebnis der Bestimmung ein. Im allgemeinen dauert die Destillation um so länger, je gröber das Material ist und führt leicht bei zu langer Destillationsdauer zu etwas abweichenden Resultaten. Sehr feines Material (*pulvis subtilis*) backt leicht zusammen, wodurch die Bestimmung fast immer zu kleine Werte ergibt. Beim Ausführen genauer Messungen hat es sich gezeigt, dass, wenn auch sämtliche bekannten Fehlerquellen berücksichtigt und die jeweiligen Korrekturen vorgenommen werden, man dennoch nicht immer zu exakt dem gleichen Resultat gelangt, wenn das Material einen sehr verschiedenen Grobheitsgrad aufweist. In der vorliegenden Arbeit wurde der Gehalt der Drogenprobe an ätherischem Öl stets nach dem Zerkleinerungsgrad »*pulvis grossus*» der Finnischen Pharmakopöe, und die frischen Pflanzenteile aus grob zerschnittenem Ausgangsmaterial bestimmt.

Die Reinheit der Apparatur ist sehr wichtig. Auf diesen Umstand haben schon CLEVINGER (1928), PANZER (1939), MORITZ (1941) und DECKENBROCK (1952) hingewiesen. Aus diesem Grunde wurde der Apparat zwischen jeder Bestimmung mit Chrom-Schwefelsäure behandelt.

Bei der quantitativen Bestimmung der ätherischen Öle kommt man mit keinem Mikrodestillationsapparat zu genauen Werten, wenn nicht die sich ergebenden verschiedenen Fehlerquellen und die Durchführung der nötigen Korrekturen berücksichtigt werden.

Ein ausführlicher Überblick über die in Mitteleuropa gebräuchlichen Bestimmungsverfahren ätherischer Öle aus Pflanzenmaterial ist kürzlich von MORITZ (1956) veröffentlicht worden.

## B. ÖLVERLUST

Zu den grossen Fehlerquellen bei der quantitativen Bestimmung ätherischer Öle aus Drogen gehört der durch Verflüchtigung des Öls, durch seine Adsorption an die Glaswandungen sowie durch seine Löslichkeit verursachte Verlust, der sog. Ölverlust. Auf ihn wiesen schon ROWAAN & VAN DUUREN (1937) hin; sie ermitteln ihn aber nicht genauer für die verschiedenen Öle, sondern berücksichtigen ihn lediglich als eine Art konstanten Korrekturfaktor, der zu dem abgelesenen Wert zugefügt wird. KARMA (1948, 1952) wendet dem Ölverlust in allen seinen sich mit der Mikrodestillation befassenden Arbeiten besondere Aufmerksamkeit zu. Vor allem im Falle der schwer destillierbaren und dickflüssigen Öle ist der Verlust ganz offensichtlich. Er kann von Öl zu Öl sehr verschieden sein, und KARMA hat beobachtet, dass auch verschiedene Apparate Unterschiede in dieser Hinsicht bedingen.

Nach KARMA (1952) wird der Ölverlust in der Weise bestimmt, dass man auf das im Drogenbehälter befindliche Tuchstück eine genau abgemessene Menge ätherischen Öls tröpfelt und danach die Destillation wie gewöhnlich durchführt. Das im Trennrohr angesammelte Öl wird gemessen und von der ursprünglichen Menge abgezogen. Der der aus jeder Probe gewonnenen Ölmenge entsprechende Ölverlust ist nach KARMA getrennt zu ermitteln.

Ich habe früher (VON SCHANTZ 1952) die quantitative Bestimmung und chemische Zusammensetzung des Kalmusöls studiert und schon damals recht wertvolle Erfahrungen hinsichtlich des Verhaltens dieses Öls bei der Bestimmung seines Gehalts in der Droge erzielt.

Das Kalmusöl ist ein dickflüssiges ätherisches Öl. Bei der Wasserdampfdestillation reichert sich das Öl sehr langsam im Trennrohr an. Das erschwert bedeutend seine genaue quantitative Bestimmung im Vergleich zu der vieler anderer ätherischer Öle. Ein dickflüssiges Öl bleibt nämlich stets viel leichter an der Wand des Trennrohrs und auch an anderen Teilen des Apparats haften. Ebenso emulgiert das Öl im Verlauf der Destillation ein wenig und haftet so noch leichter am Glas. Dadurch wird der Ölverlust aussergewöhnlich hoch.

Als ich meine Untersuchungen über das Kalmusöl auch auf einen Vergleich des Ölgehalts in den verschiedenen Teilen der frischen Pflanze ausdehnte, wurde es notwendig zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die genauesten Werte erzielbar waren, zumal da die Versuche grösstenteils im Sommer durchgeführt werden mussten, als das Kühlwasser so warm war, dass dadurch ein beträchtlicher Ölverlust entstand. Die verschiedenen Proben wiesen nämlich oft so geringe Unterschiede im Ölgehalt auf, dass die Gewinnung genauer Analysenresultate eine unerlässliche Vorbedingung für die erfolgreiche Ausführung des Vergleichs bildete.

Als erstes galt es, die Abhängigkeit des Ölverlusts von der Menge des zu

untersuchenden Öls zu ermitteln und somit die geeignetste Ausgangsmenge zu finden, damit der Ölverlust möglichst konstant bliebe. Der Ölverlust wurde in obenbeschriebener Weise nach KARMA (1952) bestimmt, und zwar der Kontrolle halber in je drei Parallelversuchen mit sieben verschiedenen Ölmengen. Die Temperatur des Leitungswassers betrug 12° C. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse. Man erkennt, dass sich im Falle kleiner Ölmengen, hier unter 0.03 ml, Verlust und Ausgangsmenge aufwiegen, die Mikrobürette also noch keine Ablesung erlaubt. Dies bedeutet, dass Mengen unter 0.03 ml auf diese Weise überhaupt nicht bestimmbar sind. Erst wenn die Ausgangsmengen über 0.1 ml steigen, sinkt der Ölverlust unter 50 % herab.

Weiter findet man, dass die Abhängigkeit des Ölverlusts von der Ausgangsmenge angegebene Kurve erst dann einen einigermaßen waagerechten Verlauf annimmt, wenn die Ölmengen bis auf 0.2–0.3 ml ansteigen. Erst wenn die in der zu untersuchenden Probe enthaltene Ölmenge über diesen Wert steigt, wird also der in Prozenten ausgedrückte Ölverlust annähernd konstant.

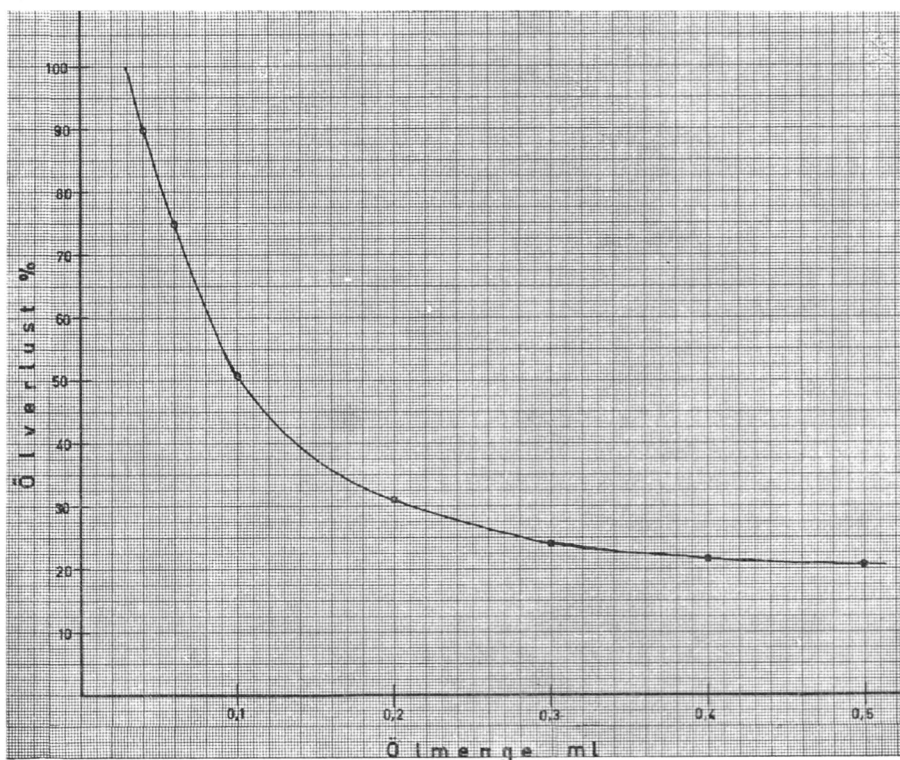


Abb. 5. Abhängigkeit des Ölverlusts von der Ölmenge beim kleinen Apparat von MORITZ  
—KARMA. Kühlwassertemperatur 12°.

Zieht man noch in Betracht, dass die Einzelabweichungen beim Bestimmen des Ölverlusts beim Kalmus recht gross sind, so zeigt die Kurve deutlich, dass bei geringen Ölgehalten des zu untersuchenden Pflanzenteils die Schätzung des bei der Bestimmung zu berücksichtigenden Ölverlusts recht schwierig ist. Somit wird der Bestimmungsfehler grösser, wenn der Ölgehalt aus sehr kleinen Mengen der Droge bestimmt wird.

Beim Anstieg der zu destillierenden Ölmenge stellen sich jedoch neue Schwierigkeiten ein. So destillieren, wenn man die Bestimmungen aus Pflanzenmaterial vornimmt, über 0.20–0.25 ml grosse Kalmusölmengen nicht mehr in einer Stunde über, und je grösser die zu destillierende Menge ist, um so längere Zeit erfordert die Destillation. Mengen von 1 ml z.B. benötigen etwa 10 Stunden, um vollständig destilliert zu werden. Der Ölverlust wächst natürlich mit zunehmender Zeit. Weil die ätherischen Öle keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemische sind, werden stets zuerst ihre leichter flüchtigen Bestandteile übergehen, während sich die schwieriger destillierbaren Komponenten gegen Ende der Destillation anreichern.

Schon KARMA (1948, 1952) weist darauf hin, dass es vorteilhaft ist, eine solche Destillation in mehreren aufeinanderfolgenden Destillationen auszuführen. Dadurch lässt sich der Ölverlust auf einen geringeren Wert als bei einer einzigen lange dauernden Destillation herabdrücken, weil die in der Anfangsphase der Destillation im Trennrohr angesammelten, sich leicht verflüchtigen und zugleich den grössten Ölverlust verursachenden Bestandteile schon in der ersten Fraktion dem System entzogen werden.

Die Kurve für den Ölverlust ist jedoch nicht in allen Fraktionen dieselbe. Dies wiederum erschwert die Beurteilung des Ölverlustes um so mehr, je länger die Destillation dauert bzw. eine je grössere Anzahl Fraktionen man beim Bestimmen des Ölgehalts der Probe nehmen muss. Darum wurde angestrebt, in dieser Untersuchung solche Ausgangsmengen zu verwenden, dass der grösste Teil des Öls schon in der ersten Fraktion ausgeschieden wird, so dass für die folgenden Fraktionen nur noch so geringe Mengen übrig bleiben, dass der sich dann ergebende Fehler beim Berechnen des Ölverlustes nicht in nennenswertem Masse die gefundene Gesamtmenge des Öls beeinflusst. Die Erfahrung führte zu Ausgangsmengen, die jedesmal nicht über 0.3–0.4 ml Öl ergaben. Andererseits ist aus der Kurve zu ersehen, dass bei Totalausbeuten von weniger als 0.15–0.20 ml, der Ölverlust sehr stark ansteigt und sich dann auch bei weitem ungenauer bestimmen lässt.

Das Gebiet, in dessen Grenzen sich der Ölgehalt der Droge mit optimaler Genauigkeit bestimmen lässt, ist also sehr beschränkt und auch innerhalb dieses Gebietes ist der Ölverlust recht erheblich. Zu grösseren Genauigkeiten kommt man aber, wenn man im Trennrohr irgendein geeignetes Lösungsmittel zu Hilfe nimmt.

## C. XYLOLVERLUST

Beim Destillieren von ätherischen Ölen, die schwerer als Wasser bzw. dickflüssig oder fest sind, empfiehlt es sich stets, Mittel zu benutzen, die das Öl aufnehmen, sofern man nicht mit dem in der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten beschriebenen Apparatentyp arbeitet, bei welchem die Öle mit spez. Gewicht über 1 durch Auswechseln des Mundstücks bestimmt werden können. COCKING & MIDDLETON (1932, 1935) empfehlen Verwendung von Terpentinöl, MORITZ (1938), LANG (1952), BOURNOT (1953) und SCHIRM (1953) dazu Xylol. Alle schlagen sie vor, dass das Lösungsmittel in geeigneter Menge in den Destillationskolben eingewogen wird. Nach KARMA (1948, 1949 a, 1952) gibt man das Xylol in das Trennrohr, wo es auf der Wasseroberfläche schwimmen bleibt. Die Britische Pharmakopöe (1953) hat auch das in ihren früheren Editionen vorgeschriebene alte Terpentinölverfahren von COCKING & MIDDLETON verlassen und verwendet jetzt Xylol in ähnlicher Weise wie KARMA. E. PETERSEN (1952) wiederum empfiehlt die Verwendung des bedeutend höher siedenden Dekalins (Sdp. 192°).

Der Xylolverlust wird nach KARMA (op.c.) so bestimmt, dass man auf das Wasser des Trennrohres eine genau abgemessene Menge Xylol aufbringt, den Apparat mit leerem Drogenbehälter arbeiten lässt und nach beendeter Destillation die in der Bürette gemessene Xylolmenge von der ursprünglichen abzieht.

Auf Grund des oben Gesagten kann also angenommen werden, dass beim Untersuchen des Ölgehalts im Kalmus genauere Werte erreichbar sind, wenn man einen Hilfsstoff, z.B. Xylol, benutzt. Die Kenntnis des unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Xylolverlustes ist dabei von entscheidender Bedeutung. Diese Umstände werden auch hier einer eingehenden Erörterung unterzogen, in der Absicht, die beim Gebrauch von Xylol gewonnenen Erfahrungen allgemein bei der Bestimmung des Gehalts der ätherischen Öle mittels Wasserdampfdestillationsverfahren anwenden zu können.

Das Xylol wird mit einer langen Pipette durch den Rückflusskühler so in das Trennrohr eingefüllt, dass kein Xylol an den Wänden des Rückflusskühlers haften bleibt. Dann wird die Flüssigkeit sofort zur Ablesung in die Mikrobürette abgelassen. Trotz dieser Massnahmen weicht die Ablesung etwas von der mit der Mikropipette abgemessenen Xylolmenge ab, und zwar weil Xylol in geringer Menge an den Wänden des Trennrohres adsorbiert worden ist. Durch Regulieren der Pipette lässt sich dieser geringe Verlustbetrag natürlich eliminieren; da er aber tatsächlich existiert, ist er hier besonders gemessen worden. Dieser Verlust wird hier der *Abflussverlust* genannt, zum Unterschied von dem bei der Destillation entstehenden *eigentlichen Xylolverlust*. Beide zusammen bilden den *totalen Xylolverlust* oder kurz den *Xylolverlust*.

Der Abflussverlust wurde in der Weise gemessen, dass man auf die Wasseroberfläche des Trennrohres genau 0.200 ml Xylol brachte, die Flüssigkeit in die Mikrobürette abfliessen liess und die Menge des Xylols mit Hilfe einer Lupe ablas. Die Differenz zwischen ursprünglicher und abgelesener Menge gibt den Abflussverlust an. 10 Messungen ergaben als mittleren Abflussverlust 0.008 ml, und dieser Wert hat sich als konstant erwiesen und gilt sowohl für den grossen als auch für den kleinen Apparat von MORITZ—KARMA.

Der eigentliche Xylolverlust ist dagegen nicht annähernd ebenso konstant wie der Abflussverlust, sondern je nach der Destillationsdauer, der Temperatur des Kühlwassers, der benutzten Xylolmenge sowie auch der Ausführung der Destillation selbst verschieden. Auch der Typ des zur Destillation benutzten Apparates ist hierbei von Bedeutung.

Zur Ermittlung des Einflusses der Kühlwassertemperatur wurden Versuche sowohl bei ein- als zweistündiger Destillationsdauer und bei verschiedenen Temperaturen des Kühlwassers mit dem grossen und dem kleinen Apparat von MORITZ—KARMA ausgeführt.

*Grosser Apparat:* In den Kolben wurden jedesmal 100 ml Wasser und auf die Wasseroberfläche des Trennrohres 0.200 ml Xylol eingetragen. Nach einständiger Destillation liess man Wasserdampf genau 2 Minuten lang den Kühler, dessen Kühlwasser abgelassen war, durchströmen. 20 Minuten nach Beendigung der Destillation erfolgte Ablesung und Berechnung des Xylol-

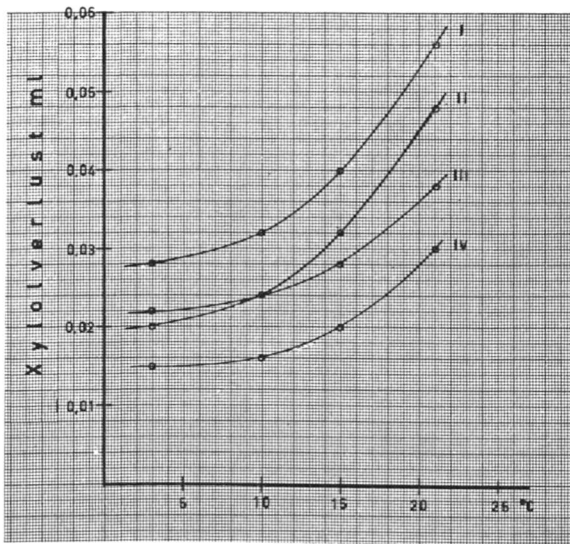


Abb. 6. Abhängigkeit des Xylolverlusts von der Kühlwassertemperatur beim grossen Apparat von MORITZ—KARMA. I und II: Erste und zweite Fraktion bei zweistündiger Destillation, III und IV: Dieselben bei einständiger Destillation.



verlustes der ersten Fraktion. Danach wurde das System erneut mit Wasser aufgefüllt und die folgende Fraktion destilliert. So wurden die Xylolverluste in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Fraktionen gemessen, wobei es sich zeigte, dass der Xylolverlust nur in der ersten Fraktion grösser als in den anderen war und in allen folgenden Fraktionen gleich blieb. Dies beruht wahrscheinlich darauf, dass das Xylol in geringem Masse im Wasser der Vorlage gelöst und von dort dem Kolben zugeführt wird. Bei Durchführung der zweiten Fraktionierung ist das Wasser im Kochkolben bereits mit Xylol gesättigt, und somit wird auch der Verlust kleiner. Die Ergebnisse der verschieden variierten Versuche gehen aus Abb. 6 hervor, woraus gleichfalls zu ersehen ist, dass der Xylolverlust der zweiten Fraktion von dem der ersten abgezogen den Lösungsverlust des Xylols ergibt. Dieser ist konstant, wenn der Kolben stets mit der gleichen Wassermenge beschickt wird. In den vorliegenden Versuchen belief er sich auf 0.008 ml und war ziemlich unabhängig sowohl von der Dauer der Destillation als auch von der Temperatur des Kühlwassers. Der vertikale Unterschied der Kurve bei 1- und 2-stündiger Dauer gibt die Zunahme des Xylolverlustes bei betreffender Verlängerung der Destillationsdauer an.

*Kleiner Apparat:* 60 ml Wasser wurden in den Kochkolben und wie zuvor 0.200 ml Xylol auf das Wasser des Trennrohres eingetragen. Die Destillationsdauer betrug 1 Stunde (zweistündige Destillationen kommen beim Arbeiten mit diesem Apparat im allgemeinen nicht in Betracht). Der Lösungsverlust betrug hier 0.006 ml, war also etwas kleiner als beim grossen Apparat. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse bringt Abb. 7.

Sowohl die mit dem grossen als auch die mit dem kleinen Mikrodestillationsapparat von MORITZ—KARMA erzielten Kurven gleichen sich prinzipiell.

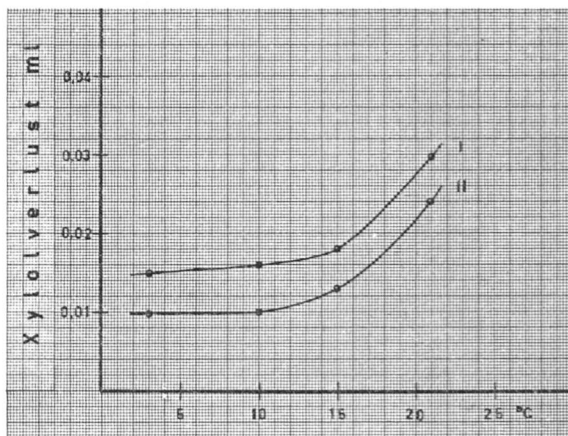


Abb. 7. Abhängigkeit des Xylolverlusts von der Kühlwassertemperatur beim kleinen Apparat von MORITZ—KARMA bei einstündiger Destillation. I: Erste, II: zweite Fraktion.



Im Temperaturbereich des Wassers von 0—10° C haben die Kurven einen fast waagerechten Verlauf. Danach steigen sie aber an. Unterhalb 10° übt also die Temperatur des Kühlwassers keinen nennenswerten Einfluss auf den Xylolverlust aus (ein Temperaturanstieg von 0 auf 10° erhöht den Xylolverlust nur um etwa 0.002 ml). Steigt die Kühlwassertemperatur aber über den genannten Wert, so wird ihr Einfluss immer deutlicher. Bei etwa 20° ruft schon eine Temperaturänderung von 2° eine Differenz von 0.003 ml im Xylolverlust hervor. Darum muss beim Ausführen der Messungen in der warmen Jahreszeit stets auf die Temperatur des Leitungswassers geachtet werden und, sobald sie über 10° steigt, eine Temperaturkorrektur vorgenommen werden. Der der gemessenen Temperatur entsprechende Xylolverlust kann entweder jedesmal besonders ermittelt oder auch aus den von mir vorgelegten Kurven abgelesen werden.

#### D. VERWENDUNG VON DEKALIN

Meine Versuche mit Dekalin erbrachten keine grösseren Vorteile gegenüber dem Xylol. Sie wurden mit dem grossen MORITZ—KARMA-Apparat ausgeführt wie auch beim Xylol mit 0.200 ml Substanz. Die Destillationsdauer betrug 15, 30, 60 und 120 min, die Temperatur des Kühlwassers 6°. Der Abflussverlust war derselbe wie beim Xylol (0.008 ml), der eigentliche Verlust dagegen etwas kleiner (Tab. 10). Letzterer Befund ist natürlich vorteilhaft, besonders wenn

T a b e l l e 1 0

Ausgangsstoff ml	Abfluss- verlust ml	Eigentlicher Verlust, ml			
		15 min	30 min	60 min	120 min
Xylol 0.200 .....	0.008	0.004	0.006	0.010	0.015
Dekalin 0.200 .....	0.008	0.003	0.005	0.008	0.011

die Bestimmungen in der warmen Jahreszeit ausgeführt werden. Demgegenüber ist es nachteilig, dass die Dekalinsäule bei Eintritt in die Bürette des Apparates oft an mehr als einer Stelle reisst und dadurch einen mehrfachen Ablesungsfehler verursacht.

Schliesslich muss auch noch festgestellt werden, dass der durch die Verdunstung auftretende Xylolverlust trotz seines höheren Betrages im Vergleich zum entsprechenden Verlust beim Dekalin dermassen konstant ist, dass er in oben angegebener Weise ebenso genau wie letzterer bestimmt werden kann.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ist also Xylol bei der Bestimmung des ätherischen Ölgehalts von Pflanzenproben als ebenso brauchbar wie Dekalin zu betrachten.

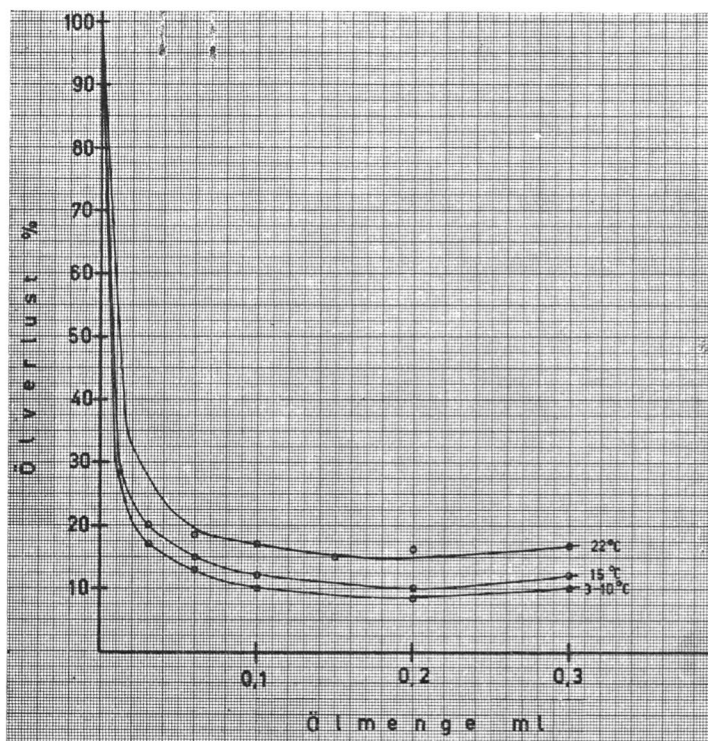


Abb. 8. Abhängigkeit des Ölverlusts von der Ölmenge bei Mengen unter 0.3 ml beim grossen Apparat von MORITZ—KARMA bei einstündiger Destillation.

#### E. BESTIMMUNGEN DES ÖLVERLUSTS MIT HILFE VON XYLÖL

Von den oben mitgeteilten Beobachtungen über die Abhängigkeit des Xylölverlustes von der Temperatur des Kühlwassers ist in allen folgenden Versuchen Gebrauch gemacht worden. Die Temperatur des Leitungswassers wurde täglich vor Versuchsbeginn gemessen und der Xylölverlust nach den oben wiedergegebenen Kurven berechnet.

Die Bestimmungen des Ölverlusts mit Hilfe von Xylöl wurden unter gleichen Bedingungen wie die in den obigen Abschnitten beschriebenen Versuche sowohl mit dem kleinen als auch mit dem grossen MORITZ—KARMA-Apparat und sowohl bei ein- als bei zweistündiger Destillationsdauer und vier verschiedenen Temperaturen des Kühlwassers ausgeführt. Es zeigt sich, dass dann der Ölverlust insgesamt im allgemeinen nur einen Bruchteil von dem bei der Destillation ohne Xylöl entstehenden ausmacht. Somit erlaubt dieses Verfahren auch die Bestimmung kleiner Ölmengen. Zwar können auch im Falle

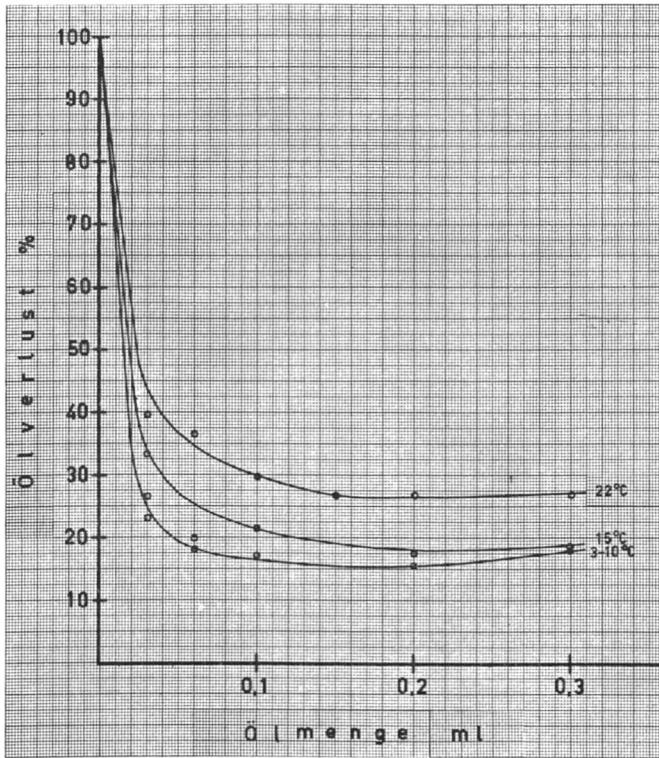


Abb. 9. Abhängigkeit des Ölverlusts von der Ölmenge bei Mengen unter 0.3 ml beim grossen Apparat von MORITZ—KARMA bei zweistündiger Destillation.

der Xylolverlustbestimmung die Einzelwerte etwas voneinander abweichen; der sich hierdurch ergebende Fehler ist indessen relativ gering. So kann sich beim Destillieren von Ölmengen zwischen 0.1 und 0.4 ml der Messungsfehler auf 1–2 % belaufen.

Der Gebrauch von Xylol ist also unerlässlich beim Destillieren kleiner Kalamusölmengen und auch im Falle grösserer Mengen lassen sich mit seiner Hilfe genauere Ergebnisse erzielen.

Anhand der gefundenen Ölverluste wurden auch Kurven für die Abhängigkeit des Ölverlustes von der Ausgangsmenge des Öls bei verschiedenen Temperaturen des Kühlwassers ausgearbeitet (Abb. 8–11). Prinzipiell weichen diese Kurven nur wenig voneinander ab. Alle verlaufen nach schroffem Abfall schon bei etwa 0.03–0.05 ml waagerecht, d.h. der Prozentsatz des Ölverlustes wird schon bei so kleinen Mengen des zu untersuchenden Öls ziemlich konstant. In jeder Kurve liegt das Minimum etwa bei 0.2 ml, woraus zu folgern ist, dass die genauesten Ergebnisse erzielt werden, wenn die zur Unter-

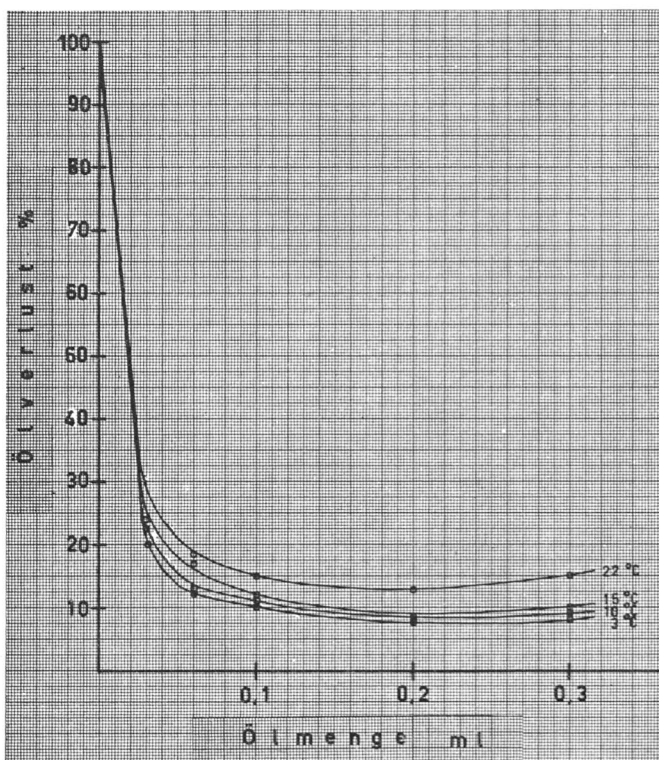


Abb. 10. Abhängigkeit des Ölverlusts von der Ölmenge bei Mengen unter 0.3 ml beim kleinen Apparat von MORITZ—KARMA bei einstündiger Destillation.

suchung vorliegende Drogenprobe ca. 0.2 ml Öl enthält. Recht interessant ist es auch festzustellen, dass bei zunehmender Menge des Öls sämtliche Kurven abermals steigen, allerdings nur wenig. Dies ersieht man am besten aus Abb. 11, wo die Bestimmungen bis 0.500 ml fortgesetzt wurden. Diese Kurven zeigen deutlich, dass es nicht vorteilhaft ist, die Bestimmungen des Ölgehalts aus allzu grossen Mengen der Droge auszuführen. Die Vergrößerung des Ölverlustes kann wenigstens teilweise so erklärt werden, dass mit dem Anwachsen des Ölgehalts des im Trennrohr befindlichen Xylol-Öl-Gemisches auch die Adsorption des Gemisches an das Glas zunimmt, weil ja das Öl im Vergleich zum Xylol recht dickflüssig ist. Dieser Fehler lässt sich natürlich beheben, indem man entsprechend mehr Xylol benutzt. Seine Menge müsste stets mindestens 50 % des im Trennrohr befindlichen Xylol-Öl-Gemisches betragen. Andererseits ist eine grosse Ausgangsmenge dennoch nicht zu empfehlen, denn wie es sich beim Untersuchen des Ölverlustes erwiesen hat, wird dieser beim Destillieren der letzten Teile des ätherischen Öls immer unbestimmter. Auch

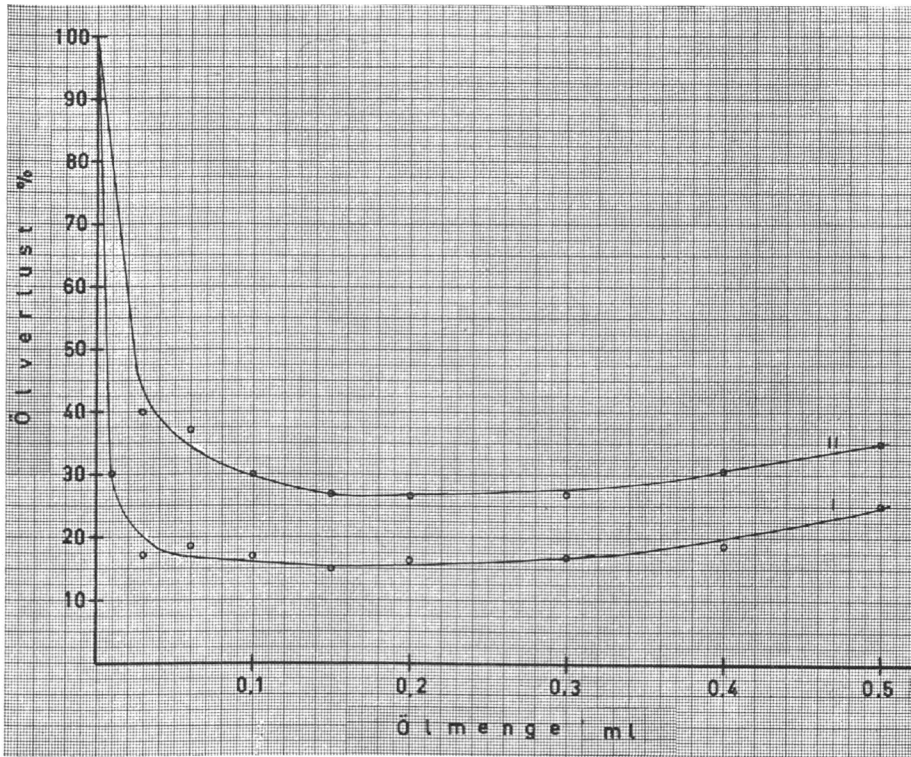


Abb. 11. Abhängigkeit des Ölverlusts von der Ölmenge bei Mengen unter 0.5 ml beim grossen Apparat von MORITZ—KARMA. Kühlwassertemperatur 22°. I: Ein- II: zweistündige Destillation.

Verharzungserscheinungen und andere Veränderungen in der Zusammensetzung des Öls können das Ergebnis bei längerer Destillationsdauer beeinträchtigen.

Aus den Kurven geht gleichfalls hervor, dass Temperaturänderungen des Kühlwassers unterhalb 15° keine grossen Fehler verursachen. Bei Temperaturen über diesem Wert besteht dagegen stets Anlass zur Temperaturkorrektur.

#### F. BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Bei den Bestimmungen des Ölgehalts der Drogen und des frischen Pflanzenmaterials wurde Xylol- und Ölverlust nach den Kurven und Tabellen des vorhergehenden Abschnitts berechnet.

Nachstehend ein Beispiel, wie die Menge des im Pflanzenteil enthaltenen ätherischen Öls unter Beachtung des Xylol- und Ölverlustes berechnet wurde.

Die Bestimmung erfolgte mit dem grossen Apparat von MORITZ—KARMA. Die Temperatur des Leitungswassers betrug 5°, der Xylolzusatz 0.200 ml. Die Destillationsdauer war in sämtlichen Fraktionen 1 Stunde.

Gefundene Werte (Xylol + äther. Öl):

Fraktion	I	0.300 ml
»	II	0.210 »
»	III	0.178 »
»	IV	0.177 »
»	V	0.178 »

Der Abflussverlust des Xylols beträgt 0.008 ml (S. 73). Der bei der Destillation entstandene Xylolverlust beläuft sich nach den Kurven in Abb. 6 in der ersten Fraktion auf 0.022 ml und in den folgenden auf 0.015 ml. In der ersten Fraktion beträgt also der Anteil des Xylols an der gemessenen Menge 0.200 ml — 0.030 ml = 0.170 ml, der des Öls wiederum 0.300 ml — 0.170 ml = 0.130 ml.

Auf Grund der Kurve in Abb. 8 beträgt der entsprechende Ölverlust 9.5 %. Bezeichnet man die aus der Pflanzenprobe überdestillierte tatsächliche Ölmenge mit x, so erhält man die Gleichung

$$x - \frac{9.5 \cdot x}{100} = 0.130 \text{ oder } x = 0.144 \text{ ml}^1$$

In der zweiten Fraktion beläuft sich der Xylolanteil also auf 0.200 ml — 0.023 ml = 0.177 ml und der Ölanteil auf 0.210 ml — 0.177 ml = 0.033 ml. Der entsprechende Ölverlust ist nach Abb. 8 16 % und somit x = 0.038 ml. Die drei folgenden Fraktionen (III—V) können als Nullfraktionen betrachtet werden, weil die im Trennrohr gemessene Flüssigkeit 0.177—0.178 ml beträgt, also gleich mit der eingewogenen Xylolmenge ist, wenn der Xylolverlust berücksichtigt worden ist.

Die tatsächlich vorhandene Menge des Öls in der Probe beträgt also 0.144 ml + 0.038 ml = 0.182 ml.

Bei Kühlwassertemperaturen zwischen 15° und 22° wurden die einer jeden Temperatur entsprechenden Verluste durch Interpolieren zwischen den aus den Kurven abgelesenen Werten bestimmt.

Um den Ölgehalt der Probe berechnen zu können, muss man noch das spez. Gewicht des Öls kennen. Dieses wurde mit dem Pyknometer aus Ölproben

<sup>1</sup> Zur Gewinnung eines völlig richtigen Wertes für den Ölverlust müsste natürlich der 0.144 ml entsprechende Ölverlust aus der Kurve ermittelt werden. Da er sich aber in diesem Bereich verhältnismässig wenig mit der Ölmenge verändert, kann die oben dargestellte einfachere Berechnung ohne nennenswerte Fehler durchgeführt werden.

bestimmt, die zu verschiedenen Zeiten des Sommers verschiedenen Teilen der Kalmuspflanze entnommen wurden. Nachstehend die gefundenen  $d^{15}$ -Werte:

1. Rhizom	Juni	0.9719
»	Juli	0.9721
»	August	0.9719
	Mittel	0.9720
2. Blattbasis	Juni	0.9816
»	August	0.9814
	Mittel	0.9815
3. Blattmitte		0.9629
4. Blattspitze	Juni	0.9632
»	Juli	0.9629
»	August	0.9627
	Mittel	0.9629

Das aus ein und demselben Pflanzenteil gewonnene ätherische Öl zeigt also den ganzen Sommer hindurch ungefähr dasselbe spezifische Gewicht. Darum wurde das Gewicht des ätherischen Öls durch Multiplizieren des gemessenen Ölvolumens mit dem gefundenen Mittelwert des spezifischen Gewichts ermittelt und die so erhaltene Ölmenge prozentisch auf das in den Drogenbehälter eingewogene Ausgangsmaterial bezogen. Der Ölgehalt der frischen Droge ist stets in Prozenten vom Trockengewicht des betreffenden Pflanzenteiles angegeben.

## VII. Isolierung der ätherischen Öle aus einheimischem Material

Die ätherischen Öle können mittels Wasserdampfdestillation isoliert werden. Dabei wird es am zweckmässigsten sein, auch hier nach dem Rückflussprinzip zu arbeiten, weil sich dadurch die Anwendung von grossen Lösungsmittelmengen vermeiden lässt. Gilt es, grosse Materialmengen zu behandeln, so wird es im Laboratoriumsmassstab schwierig sein, die Destillation so einzurichten, dass der Wasserdampf das Material gleichmässig durchdringt. Auch zur Kondensierung der Dämpfe sowie zur Anordnung des Rückflussprinzips sind dann solche Apparaturen notwendig, die es nur in Fabriken gibt.

Die Isolierung kann jedoch so durchgeführt werden, dass man das trockne Pflanzenmaterial zuerst mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel des Aus-



zugs abdampft und aus dem Rückstand das ätherische Öl mit Wasserdampf abdestilliert. Weil sämtliche Bestandteile des Kalmusöls bei ziemlich hoher Temperatur siedend, kann man das Lösungsmittel abdampfen, ohne dass das so gewonnene Kalmusöl in nennenswerterem Masse von dem direkt aus dem Pflanzenmaterial mit Wasserdampf herausdestillierten ätherischen Öl abweicht. Dies wurde von mir schon früher (VON SCHANTZ 1952) experimentell nachgewiesen, indem ich feststellte, dass die chemischen und physikalischen Konstanten der so gewonnenen Öle unter sich sehr ähnlich sind; nur in Bezug auf das spez. Drehungsvermögen besteht ein geringer Unterschied.

Auf Grund dieses Befundes habe ich nun aus einheimischen Kalmuspflanzen ätherisches Öl isoliert und dessen chemische Zusammensetzung untersucht. Beim Öl der Blattspitzen und der Blattbasen habe ich mich dabei lediglich auf einen Vergleich der chemischen und physikalischen Werte beschränkt. Das aus dem Rhizom gewonnene Öl wurde dagegen in seine Bestandteile zerlegt.

Das Pflanzenmaterial wurde grösstenteils unterhalb der Stromschnelle von Halinen in Turku eingesammelt, wo der Kalmus auf einer Strecke von nicht ganz zwei Kilometern in dichtem Bestand die Ufer des Flusses Aurajoki umsäumt. Ein Teil des Blattmaterials stammt von dem am gleichen Fluss weiter flussaufwärts gelegenen Kirchspiel Lieto. Die Blätter wurden von den Rhizomen abgetrennt, diese sofort gesäubert und unzerteilt etwa anderthalb Monate lang bei 18–23° getrocknet. Von den Blättern wurde unten ein etwa 10 cm und oben ein etwa 12 cm langes Stück abgetrennt und gleichfalls für sich anderthalb Monate lang getrocknet. Im ganzen standen für diese Untersuchungen 12 kg trockene Rhizome, 3.6 kg Blattbasen und 0.9 kg Blattspitzen zur Verfügung.

Die Ätherextraktion des trocknen und grob vermahlenen Materials wurde in der Arzneifabrik Orion Oy in Helsinki durchgeführt. Hier wurde auch der Hauptteil des Äthers des Extrakts abgedampft, so dass dieser danach nur noch etwa 50 % Äther enthielt. Im Laboratorium wurde dann der Rest des Äthers vorsichtig abdestilliert. Sobald die Temperatur über 50° stieg, wurde die Destillation abgebrochen.

Die Auszüge sowohl aus Blattbasen als auch aus Blattspitzen wurden der Wasserdampfdestillation mit einem Mikrodestillationsapparat nach KARMA unterworfen, wie er schon bei der quantitativen Bestimmung des ätherischen Öls aus Pflanzenmaterial Verwendung gefunden hatte. Der aus dem Rhizom gewonnene Auszug wiederum wurde in einem Apparat destilliert, der speziell für die Isolierung ätherischer Öle entwickelt wurde. Er ist vom CLEVENGER-Typ (Abb. 12) mit einem Rundkolben *a* von 3, 5 oder 10 l Fassungsvermögen und aufsitzendem Steigrohr *b*. Dieses leitet zum absteigenden Kühler *c* über, der mittels des Rohres *e* mit dem Rückflusskühler *d* und dem Scheidetrichter



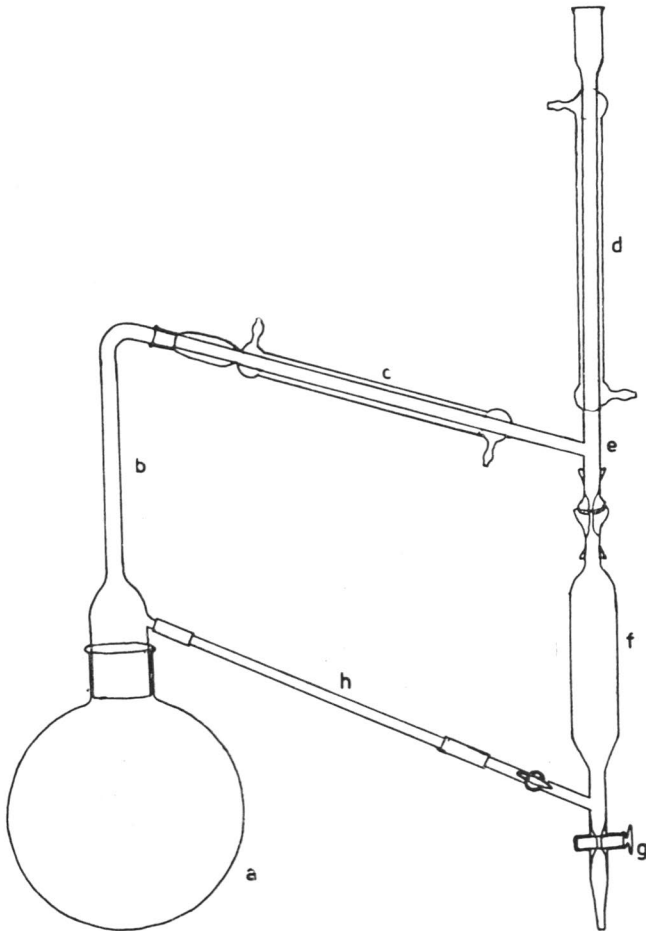


Abb. 12. Apparat zur Isolierung von ätherischem Öl.

*f* in Verbindung steht, von dessen unterem Teil das Rückflussrohr *h* zum Rundkolben zurückleitet. Das Rohr *e* ist mit dem Scheidetrichter durch einen Kugelschliff verbunden. Am unteren Ende des Scheidetrichters befindet sich der Hahn *g*. Sämtliche Verbindungen zwischen den Glasteilen bestehen aus Normalschliffen, so dass die Teile beliebig austauschbar sind.

Der zu behandelnde Ätherauszug wurde in den Kolben *a* gebracht und mindestens die gleiche Menge Wasser zugesetzt, so dass der Kolben gerade bis zur Hälfte gefüllt war. Danach wurde im Ölbad bei einer Badtemperatur von 110–140° erhitzt. Das beim Kochen gebildete Gemisch von Wasserdampf und ätherischem Öl kondensiert im Kühler und fließt in den Scheidetrichter ab. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, wie noch etwas mit dem Wasserdampf überdestillierte.

Das so gewonnene ätherische Öl enthielt noch Spuren von Äther. Diese wurden aus dem Öl durch Erhitzen auf  $50^{\circ}$  sowie durch halbstündiges Durchleiten eines Luftstroms entfernt. Danach erfolgte die Bestimmung der physikalischen und chemischen Konstanten des Öls in der weiter unten angegebenen Weise.

### VIII. Bestimmung der physikalischen und chemischen Konstanten der Öle

*Spezifisches Gewicht.* — Das spez. Gewicht der in der vorliegenden Untersuchung isolierten ätherischen Öle wurde mit einem U-förmigen 1 ml fassenden Pyknometer bestimmt. Ebenso wurde das spez. Gewicht der Destillationsfraktionen und der Chromatogrammfraktionen mit demselben Pyknometer stets dann bestimmt, wenn genug Material dazu vorhanden war; anderenfalls diente als Pyknometer ein etwa 0.15 ml fassendes dünnes, gebogenes und in der Mitte kugelförmig erweitertes Glasrohr; die Wägungen erfolgten mit einer Genauigkeit von 0.01 mg auf der Mikrowaage.

*Brechungsindex.* — Dieser wurde mit dem Abbe-Refraktometer von Bellingham & Stanley, Ltd., London, England, bestimmt.

*Spezifische Drehung.* — Zur Bestimmung der spez. Drehung diente ein »Halbschatten«-Polarisator vom Typ Lippich der Firma Schmidt & Haensch, Berlin-Schöneberg, Deutschland. Wenn nichts anderes gesagt ist, wurden Mikroröhren von 5 cm Länge und etwa 0.1 ml Füllung verwendet. Die Genauigkeit der Ablesung betrug  $0.005^{\circ}$ .

*Säurezahl (SZ).* — 1.000–2.000 g Öl wurden in 30 ml Alkohol gelöst und mit 0.1n Natriumhydroxydlösung titriert. In einem Blindversuch wurde die vom Alkohol verbrauchte Menge der Lauge ermittelt. Die Säurezahl gibt an, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd zur Neutralisierung der in 1 g der zu untersuchenden Substanz enthaltenen freien Säuren nötig sind.

*Verseifungszahl (VZ).* — 1.000–2.000 g Öl wurden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht, in dem sich 5.00–10.00 ml 0.5 n alkoholische Kalilauge befanden und das Gemisch eine Stunde gekocht. Danach wurde mit 100 ml Alkohol verdünnt und mit 0.1 n Salzsäurelösung mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an Kaliumhydroxyd liess sich die Verseifungszahl berechnen. Diese gibt an, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd zur Neutralisierung der in 1 g der zu untersuchenden Substanz enthaltenen freien Säuren sowie zur Verseifung der Ester nötig sind.

*Esterzahl (EZ).* — Die Esterzahl gibt an, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g der zu untersuchenden Substanz enthal-

tenen Ester nötig sind, und ergibt sich folglich aus der Differenz von Verseifungs- und Säurezahl.

*Acetylierungszahl* (AZ). — Diese gibt an, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung von 1 g der zuvor acetylierten Substanz nötig sind. Durch sie erhält man eine gute Vorstellung vom Alkoholgehalt der zu untersuchenden Substanz. Der Unterschied zwischen ihr und der Esterzahl ergibt eine Zahl, die dem Gehalt der zu untersuchenden Verbindung an freiem Alkohol entspricht. Die Acetylierungszahl wurde in der Weise bestimmt, dass das Kalmusöl zuerst acetyliert wurde. 2–5 ml Kalmusöl und 2–5 ml frischdestilliertes Essigsäureanhydrid wurden mit jeweils 0.2 g Natriumacetat pro ml Öl versetzt und das Ganze 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde etwas Wasser zugesetzt und zum Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrids noch 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dem erneut abgekühlten Gemisch wurde sodann das Öl mit dem Scheidetrichter abgetrennt und mit Wasser gewaschen, bis das Gemisch mit Lakmuspapier keine Reaktion gab.

Von dem so acetylierten Öl wurden 0.5–1.0 g in den Acetylierungskolben genau eingewogen und 20–30 ml 0.5 n alkoholische Kalilauge zugesetzt, der Kolben mit einem Rückflusskühler versehen und das Gemisch während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Danach wurde die überschüssige Kalilauge mit 0.5 n Salzsäure zurücktitriert.

*Methylzahl* (MZ). — Die Methylzahl gibt an, wie viele Milligramm Methyl ( $\text{CH}_3$ ) aus 1 g der zu untersuchenden Substanz abgespalten werden, wenn diese mit Jodwasserstoffsäure behandelt wird. Die Bedeutung der Methylzahl bei der Untersuchung von ätherischen Ölen und die Applikation verschiedener Verfahren auf solche Bestimmungen wurden von mir bereits früher (VON SCHANTZ 1956) näher beschrieben. In der vorliegenden Arbeit habe ich nur das von GRAN (1952) weiterentwickelte VIEBÖCK-SCHWAPPACH-Verfahren benutzt. Die Apparatur (Abb. 13) eignet sich besonders gut zur Ausführung von Serienanalysen, denn sowohl Reaktionsgefäß, Waschflaschen als auch Vorlagen, die alle durch Normalschliff an den Apparat angeschlossen sind, lassen sich zwischen den Bestimmungen bequem auswechseln.

Etwa 200–250 mg des zu untersuchenden Kalmusöls, etwa 0.2 g roter Phosphor und 5 ml konstant siedende Jodwasserstoffsäure ( $d_4^{20}$  1.7) wurden in den Reaktionskolben *a* eingewogen. Die Waschflaschen *c* enthielten jeweils etwa 2 ml 5 %-ige Natriumbicarbonatlösung und die Vorlagen *d* 10 ml 15 %-ige Natriumacetat-Essigsäurelösung, der etwa 0.3 – 0.5 ml Brom zugesetzt waren. Etwa  $\frac{2}{3}$  des letzteren Gemisches befanden sich in der ersten,  $\frac{1}{3}$  in der zweiten Vorlage. Der erforderliche Luftstrom wurde mit der Wasserstrahlpumpe erzeugt und der Reaktionskolben im Ölbad erwärmt, zunächst vorsichtig, bis die Jodwasserstoffsäure im Reaktionskolben zu sieden anfang, und danach noch

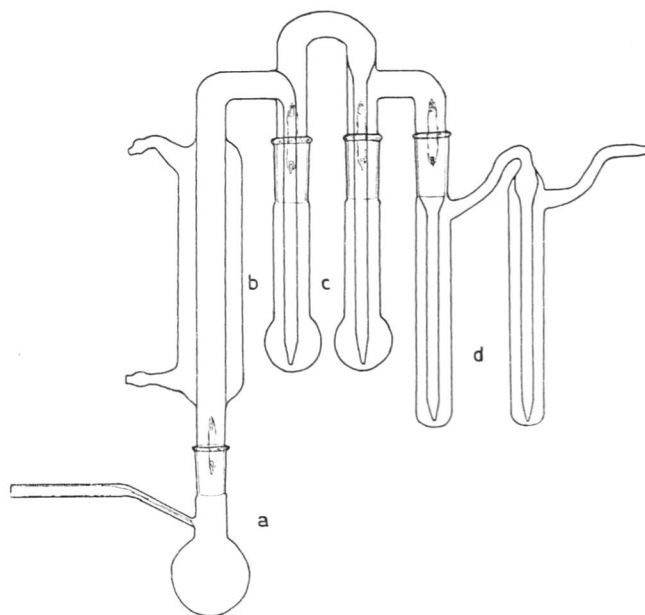


Abb. 13. Apparat zur Bestimmung der Methylzahl.

30–45 Minuten. Am Ende jeder Bestimmung vergewisserte man sich durch Austauschen der Vorlagen gegen eine Vorlage mit Silbernitratlösung darüber, dass bei der Reaktion entstandenes Methyljodid nicht mehr aus dem Apparat austrat.

Tabelle 11

Physikalische und chemische Konstanten der untersuchten Kalmusöle

	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	SZ	EZ	VZ	AZ	MZ
Einheimisches Öl:								
Blattspitzen .....	0.9621	1.5048	+ 22.9	1.9	8.6	10.5	60.5	—
Blattbasen .....	0.9814	1.5052	+ 14.7	2.2	8.7	10.9	56.1	—
Rhizom .....	0.9729	1.5066	+ 13.4	2.5	7.8	10.3	53.8	22.09
Käufliches Kalmusöl ...	0.9684	1.5029	+ 5.6	1.0	11.4	12.4	46.1	17.38

In Tab. 11 sind die nach den oben beschriebenen Verfahren bestimmten physikalischen und chemischen Konstanten sowohl für das aus einheimischem Pflanzenmaterial isolierte Kalmusöl als auch für das zur Untersuchung vorgelegene käufliche Öl angegeben.

# IX. Isolierung und Identifizierung der Bestandteile

## A. FRAKTIONIERTE DESTILLATION DER ZU UNTERSUCHENDEN ÖLE

Die fraktionierte Destillation der Öle wurde mit einem speziell zu diesem Zweck konstruierten Destillierapparat (Abb. 14) ausgeführt, der mit einer älteren PODBIELNIAK-Spiralkolonne ausgerüstet war. Der Destillationskolben *a* ist durch einen Schliff mit der Kolonne *b* verbunden, deren Länge 1 m und deren Durchmesser 0.7 cm beträgt und in der sich eine Kupferspirale von 0.7 cm Ganghöhe befindet. Die Kolonne ist von einem Rohr von 3 cm Durchmesser umgeben, auf dessen äusserer Fläche ein flacher Widerstandsdraht gewickelt ist, der die Wärmeabgabe der Kolonne während der Destillation kompensieren soll. Mit Hilfe eines Drehwiderstandes lässt sich der Wärmezustand der Kolonne während der Destillation regulieren. Das äussere, 5.5 cm weite Rohr dient als Mantel, um den Wärmeaustausch mit der Aussenluft zu verhindern. Die Enden der beiden zuletzt genannten Rohre sind mit Asbest abgedichtet. Das obere Ende der Kolonne ist mit dem Destillationskopf *c* verbunden, der mit Thermometer *d*, seitlichem 0.2 cm weiten Hahnvorstoss *e* und einem Aufsatz *f* mit Kühlzapfen *g* versehen ist. Der Destillationskopf *c* ist ebenfalls mit Widerstandsdraht und Asbestdichtung ausgestattet, so dass er im Bedarfsfalle, z.B. beim Destillieren sublimierender Bestandteile, von aussen her erwärmt werden kann. Das

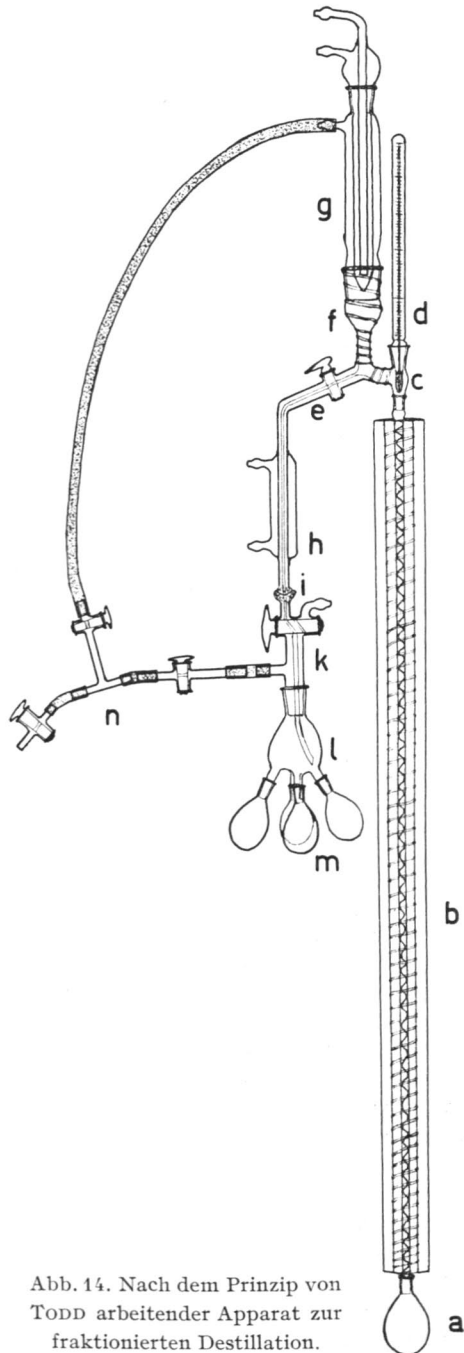


Abb. 14. Nach dem Prinzip von TODD arbeitender Apparat zur fraktionierten Destillation.

Ansatzrohr geht ohne Änderung des Durchmessers in den absteigenden Kühler *h* über und endet im Kugelschliff *i*. An diesem ist ein mit einem Dreiwegehahn versehener Vorstoss *k* angeschlossen. Dieser hat unterhalb des Hahns einen Vakuumansatz und läuft in ein etwas gebogenes Rohr aus, das das entstandene Destillat durch einen drehbaren Eutervorstoss *l* in die Vorlagen *m* ablaufen lässt. Auf diese Weise können ohne Änderung des Vakuums vier Fraktionen aufgefangen werden. Mit Hilfe des Hahnsystems *n* kann das Vakuum auch so gesteuert werden, dass die Vorlagen während der Destillation ohne Änderung des Vakuums ausgewechselt werden können.

Das Vakuum wurde mit einem gewöhnlichen Manometer oder, wenn im Hochvakuum destilliert wurde, mit dem Hochvakuummanometer »Vakustat« der Firma Edwards & Co., London, gemessen. Als Vakuumpumpe diente eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe oder zur Erzeugung des Hochvakuums die Zweitakt-Hochvakuumpumpe »Speedivac 2S 50« derselben Firma, als Heizquelle ein Infra-Bad.

### 1. Das aus einheimischem Rhizom isolierte Öl

250 g Kalmusöl wurden zur Beseitigung der sauren Bestandteile zunächst mit 2 %iger Kaliumhydroxydlösung geschüttelt und der säurefreie Rückstand (241 g) zuerst mit Natrium- und dann mit Calciumsulfat getrocknet. Das so getrocknete Öl wurde sodann der fraktionierten Destillation unterworfen, die Fraktionen gewogen und von den meisten auch Brechungsindex, spez. Drehung und spez. Gewicht bestimmt, wie es Tab. 12 zeigt. Die niedri-

Tabelle 12

Fraktionierte Destillation des einheimischen Kalmusöls

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$
I	22— 50/12 mm Hg .....	1.26	—	—	—
II	55— 60/12 » .....	3.33	1.4812	—	—
III	60— 70/12 » .....	2.20	1.4871	+ 22.°7	0.8901
IV	70— 80/12 » .....	0.30	1.4913	—	—
V	80— 90/12 » .....	1.01	1.4914	—	—
VI	90—100/12 » .....	5.90	1.4791	+ 25.°3	0.9765
VII	100—110/12 » .....	1.78	1.4912	—	—
VIII	110—120/12 » .....	—	—	—	—
IX	120—130/12 » .....	10.22	1.5081	+ 0.°2	0.9504
X	65— 75/0.15 mm Hg .....	9.80	1.5090	— 2.°15	0.9521
XI	75— 85/0.15 » .....	55.65	1.5117	— 3.°5	0.9729
XII	85— 95/0.15 » .....	77.40	1.5173	— 2.°5	0.9763
XIII	95—105/0.15 » .....	35.67	1.5220	+ 10.°2	0.9824
XIV	105—115/0.15 » .....	8.90	1.5200	—	1.0050
XV	115—125/0.15 » .....	5.52	1.5167	—	1.0170
XVI	> 125/0.15 » .....	4.34	1.5079	—	1.0230

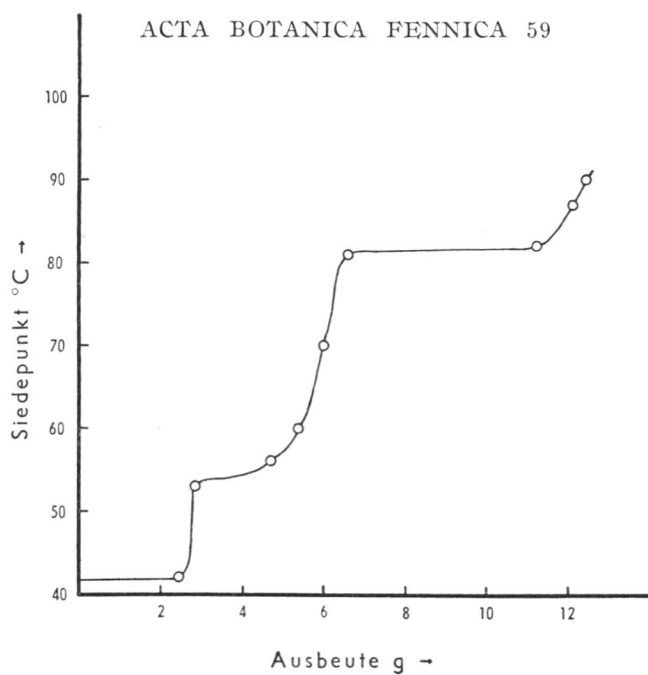


Abb. 15. Destillationskurve der niederen Fraktionen des einheimischen Kalmusöls nach zwei Destillationen bei 12 mm Hg.

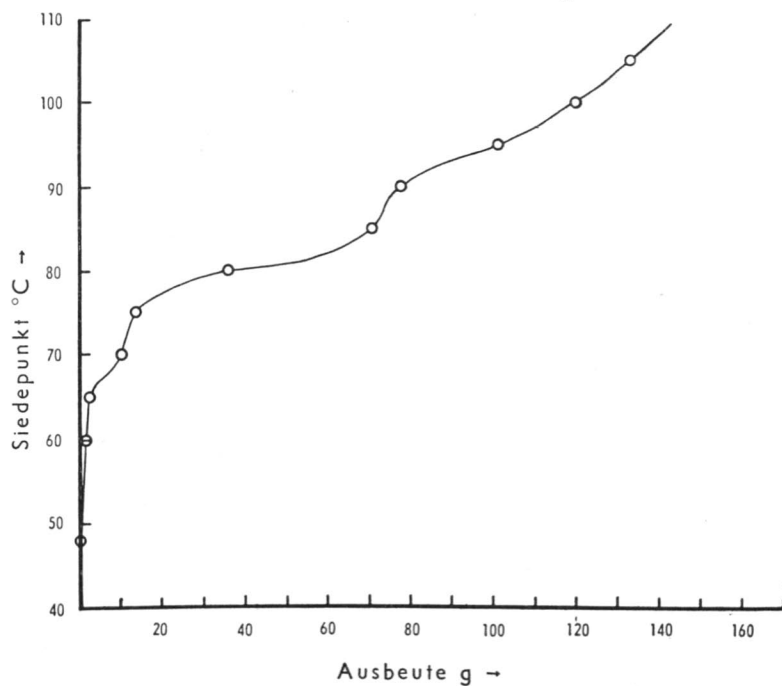


Abb. 16. Destillationskurve der höheren Fraktionen des einheimischen Kalmusöls nach zwei Destillationen bei 0.15 mm Hg.

ger siedenden Fraktionen (I–IX) wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe von 12 mm Hg, die höher siedenden (X–XVI) im Hochvakuum von 0.15 mm Hg destilliert. Jede so erhaltene Destillationsfraktion wurde weiter untersucht, wobei gewöhnlich die Fraktion mit derselben Kolonne erneut destilliert und dann so behandelt wurde, wie aus dem folgenden Abschnitt näher hervorgeht. Dank der doppelten fraktionierten Destillation ließen sich die Bestandteile der niedriger siedenden Fraktionen in relativ reiner Form isolieren, wie es die Destillationskurven in Abb. 15 zeigen, während die höher siedenden Fraktionen weiterhin aus mehreren Komponenten zusammengesetzt zu sein schienen (Abb. 16).

Zur Reinigung der bei der fraktionierten Destillation sublimierenden Fraktionen V–VII musste der in Abb. 17 abgebildete, zu diesem Zweck konstruierte

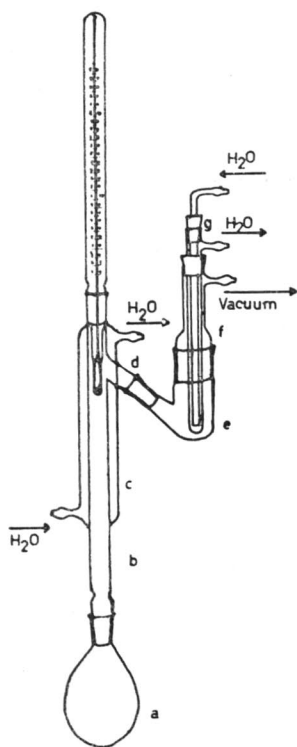


Abb. 17. Apparat zur Destillation sublimierender Fraktionen.

und hier zum ersten Male beschriebene Apparat zu Hilfe genommen werden. Die zu destillierende bzw. die zu sublimierende Substanz wird in den Kolben *a* gebracht, der durch einen Schließ mit der mit Glasperlen gefüllten Kolonne *b* verbunden ist. Das obere Ende der letzteren ist von einem Mantel *c* umgeben, in welchen warmes Wasser oder Wasserdampf so eingeleitet werden kann, dass die Sublimation in der Kolonne verhindert wird. Am Kopf der Kolonne befindet sich ein Schließthermometer, das die Temperatur der destillierenden Substanz anzeigt. Von der Kolonne führt durch den Mantel hindurch ein Ansatzrohr *d* mittels Schließverbindung zur Vorlage *e*. An deren oberes Ende wiederum ist der Aufsatz *f* mit dem Vakuumansatz angeschlossen. Durch den Aufsatz taucht ein Kühlzapfen in die Vorlage. Der Apparat arbeitet wie eine gewöhnliche mit Kolonne versehene Vakuumdestillationsanlage. Weil aber die Vorlage unmittelbar an die Kolonne angeschlossen ist, die überdies von aussen her erwärmt werden kann, können die sublimierten Substanzen an keinem Punkt das System verstopfen, sondern das Sublimat schlägt sich an der Wandung des Kühlzapfens und an den Wänden der Vorlagen nieder. Ist die sublimierende Fraktion auf diese Weise beseitigt,

so kann an das Ansatzrohr *d* wieder ein normaler absteigender Liebigkühler angeschlossen und die Destillation wie gewöhnlich fortgesetzt werden. Alle Schließe sind Normalschließe und erlauben also ein beliebiges Auswechseln



der Teile. Hieraus erwächst auch der Vorteil, dass, falls man die erhaltene feste Fraktion durch Sublimation im Vakuum weiter zu reinigen wünscht, der auf den Kühlfinger sublimierte Teil in die Vorlage *e* gebracht werden kann, die man dann an die Stelle des Kolbens *a* setzt. Durch Verschliessen des sonst an den Fingerkühler angeschlossenen Teiles mit einem Glasstopfen und Erhitzen des Gefässes, lässt sich die so gewonnene Substanz erneut fraktioniert destillieren und in ein neues ebensolches Vorlagegefäss sublimieren. In dieser Weise kann man durch Auswechseln von Vorlagen und Destillationsgefässen die Sublimation im Vakuum mehrfach ausführen, ohne dass es zu bedeutenderen Verlusten kommt.

Die oben beschriebenen Sublimationsvorrichtungen können auch an die in Abb. 14 wiedergegebene Destillationskolonne an Stelle des Kühlfingers *g* angeschlossen werden. Doch kann nunmehr die Glasfüllkörperkolonne weglassen werden, weil die Kolonne des in Abb. 14 dargestellten Apparats dermassen effektiv ist, dass sich eine solche Glasfüllkörperkolonne neben ihr erübrigt. Beim Destillieren sublimierender Fraktionen erwärmt man auch den Teil *c* durch Schalten des umgebenden Widerstandsdrahtes an den Regulationswiderstand des Apparats. So können, indem man den Hahn des Ansatzrohres *e* völlig geschlossen hält, die sublimierenden Fraktionen direkt in die an Stelle des Kühlfingers eingesetzte Sublimationsvorrichtung übergeführt werden, mit welcher dann die Reinigung in oben beschriebener Weise weitergeführt werden kann.

## 2. Käufliches Kalmusöl

300 g des käuflichen braunen Kalmusöls der Warenmarke »Medimpex» wurden wie das einheimische Öl oben behandelt (säurefreier Rest 286 g), aber zunächst nur destillativ auf 9 Fraktionen verteilt (Tab. 13) und jede von

Tabelle 13

Fraktionierte Destillation des käuflichen Kalmusöls

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$
I	52—92/25 mm Hg .....	13.75	—	—	—
II	92—93/25 » » .....	3.8	—	—	—
III	93—104/25 » » .....	3.3	—	—	—
IV	104—130/25 » » .....	3.8	1.4822	+ 9.12	0.9603
V	65—75/0.30 mm Hg .....	35.1	1.5042	— 5.51	0.9620
VI	75—95/0.30 » » .....	85.5	1.5127	— 7.00	0.9751
VII	95—100/0.30 » » .....	94.0	1.5186	— 2.73	0.9881
VIII	100—110/0.30 » » .....	8.3	1.5156	—	—
IX	110—120/0.30 » » .....	6.2	—	—	—

diesen weiter der fraktionierten Destillation unterworfen. Die niedriger siedenden Fraktionen wurden im Vakuum von 25 mm Hg, die höher siedenden im Hochvakuum (0.30 mm Hg) destilliert. Von den Fraktionen wurden im Bedarfsfalle Brechungsindex, spez. Drehung und spez. Gewicht bestimmt.

## B. NÄHERE UNTERSUCHUNG DER DESTILLATIONSFRAKTIONEN

### 1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Die bei der fraktionierten Destillation gewonnenen Fraktionen wurden gewöhnlich erneut destilliert und die dabei entstandenen Fraktionen chromatographiert. Die chromatographischen Analysen wurden im allgemeinen in Chromatographierröhren von 4.3 und 1.6 cm Durchmesser und entsprechend 80 und 65 cm Länge vorgenommen. Als Adsorbens wurde gewöhnlich »Aluminiumoxyd, Aktivitätsstufe I, annähernd neutral«, der Firma M. Woelm, Eschwege, Deutschland, falls notwendig auch Kieselsäuregel benutzt, wobei in letzterem Falle die Analyse in kleinen 0.25 cm weiten und 35 cm langen Säulen durchgeführt wurde. Die Lösungsmittel waren durchweg vom Reinheitsgrad »pro analysi«. Sie wurden aber vor der Anwendung nochmals chromatographisch gereinigt. Beim Chromatographieren der eigentlichen Destillationsfraktionen wurden die Säulen zuerst zur Hälfte mit trockenem Aluminiumoxyd gefüllt, das in kleinen Portionen in die Röhre geschüttet und mit einem an seinem einen Ende scheibenförmig verbreiterten Glasstab zusammengedrückt wurde. Hiernach wurde das Aluminiumoxyd zur Beseitigung eventueller Verunreinigungen mit Petroläther (Sdp.  $< 40^{\circ}$ ) gewaschen. Die Menge der Lösungsmittel wurde sowohl beim Waschen als auch bei der Elutionsentwicklung auf die Menge des Aluminiumoxyds bezogen. Diese wiederum richtete sich nach der Menge der zu chromatographierenden Substanz. Die Menge des Aluminiumoxyds wird im folgenden bei jeder einzelnen Analyse besonders angegeben.

Das Waschen erfolgte in der Weise, dass man Petroläther durch die Röhre fließen liess, dabei jedoch stets dafür sorgte, dass der Petroläther das in der Säule befindliche Aluminiumoxyd bedeckte. Nachdem die Säule von einer genügenden Menge Petroläther durchflossen war, wurde die Flüssigkeit so weit abgelassen, dass nur eine Schicht von etwa 0.5–1 cm über dem Aluminiumoxyd lag. Jetzt wurde die zuvor in wenig Petroläther gelöste, zu untersuchende Substanz auf die Säule aufgetragen und der Flüssigkeitsspiegel so weit herabgelassen, dass die Substanz vom obersten Teil der Aluminiumoxydsäule adsorbiert wurde. Bevor aber der Flüssigkeitsspiegel so weit herabsank, dass das Aluminiumoxyd freigelegt wurde, wurde zum Entwickeln des Chro-

matogramms Petroläther zugesetzt. Die ersten Fraktionen bestanden ausschliesslich aus Petroläther. Der Verlauf der Elution wurde durch Entnahme kleiner Petroläthermengen und Eindampfen auf einem Uhrglas verfolgt und so festgestellt, wann mit dem Petroläther andere Stoffe aus der Säule austraten. So wurde im Laufe der ganzen Analyse verfahren, und die Fraktionierung danach eingerichtet. Als keine Substanz sich mehr nachweisen liess, wurde Benzol als Eluiermittel verwandt, und die Chromatographierung wie oben fortgesetzt, und anschliessend zu Äther als Eluiermittel übergegangen. Als letztes Eluiermittel wurde meist Methanol benutzt, das die Säule ziemlich vollständig von adsorbierten Stoffen befreite. Bei manchen Destillationsfraktionen genügten lediglich drei verschiedene Eluiermittel, wobei gewöhnlich das Benzol übergegangen wurde. Aus den gewonnenen Fraktionen wurde das Lösungsmittel vorsichtig abgedampft, beim Untersuchen der niedriger siedenden Destillationsfraktionen auf dem Dampfbad, im Falle der höher siedenden oft im Vakuum. Die Rückstände wurden gewogen und die wichtigsten weiter untersucht, wobei die letzten Reste des Lösungsmittels aus der Fraktion durch erneute Destillation im Vakuum ohne Kolonne beseitigt wurden. Hierbei kam der in Abb. 18 dargestellte kleine Vakuumdestillationsapparat zur Anwendung. Darin ist *a* ein etwa 0.2 ml fassender Kolben, der durch einen Schliff mit dem Steigrohr *b* verbunden ist und an seinem Kopf ein Thermometer *c* trägt. Die schräg absteigende Kapillare *d*, die hier als Kühler fungiert, ist zu einer langen gebogenen Spitze ausgezogen, die durch den Verschluss des mit dem Ansatzrohr *f* versehenen Glasrohrs *e* läuft. In diesem Rohr befinden sich die als Vorlagen dienenden kleinen Glasröhren *g*, die durch den am Boden des Rohres *e* befindlichen durchbohrten Kork in aufrechter Stellung gehalten werden. Die Kühlung kann bei Bedarf gesteigert werden, indem man während der Destillation die Kapillare *d* von aussen her z.B. mit einem feuchten Wattebausch bestreicht. Sämtliche Schliffe sind Normalschliffe, so dass der Kolben im Bedarfsfalle gegen einen grösseren ausgewechselt werden kann.

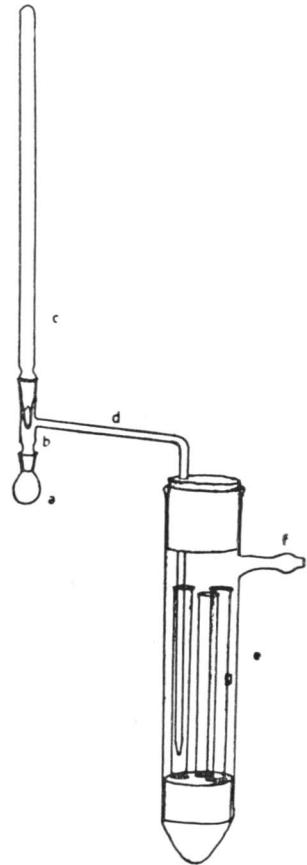


Abb. 18. Apparat zur Destillation von kleinen Substanzmengen.

Mit den so gereinigten Fraktionen bzw. der Reinsubstanz wurden Identifizierungsversuche ausgeführt, und zwar in erster Linie durch UR-Spektren.

Die UR-Spektren wurden mit dem Ultrarot-Spektrometer von PERKIN-ELMER, Modell 12 C, aufgenommen. Prisma, Zellen und Fenster bestanden aus Natriumchlorid. Der Apparat wurde mit Hilfe der bekannten Wasser- und Ammoniakdampf-Banden kalibriert.

Die wichtigsten UR-Spektren sind hier als photographische Verkleinerungen der ursprünglichen Spektren wiedergegeben. Die Frequenzwerte ( $\text{cm}^{-1}$ ) wurden durch sorgfältiges Ausmessen der ursprünglichen Spektren und durch Vergleich der Spektren der Gemische mit denen der Reinsubstanzen erhalten. Bei der Deutung der Spektren sind die allgemeinen Vorschriften von BELLAMY (1954) und BRÜGEL (1954) benutzt.

Die Verbrennungsanalysen wurden im Chemischen Institut der Universität Helsinki als Mikroverbrennungen ausgeführt.

Von den flüssigen Substanzen wurden spez. Gewicht, spez. Drehung und Brechungsindex in schon früher beschriebener Weise bestimmt. Die Siedepunkte wurden im allgemeinen durch Destillation oder mit einem Siedepunktapparat nach EMICH, die Schmelzpunkte der festen Stoffe entweder mit dem Schmelzpunktmikroskop oder im Schmelzpunktsrohr bestimmt.

Die bei der Analyse der einzelnen Bestandteile benutzten Spezialverfahren werden an den betreffenden Stellen im folgenden Abschnitt besonders erörtert.

## 2. Die Fraktionen des aus einheimischem Rhizom isolierten Öls

*Fraktionen I und II.* Die zwei ersten Fraktionen (4.58 g) wurden vereinigt, erneut destilliert und lieferten so die in Tabelle 14 angegebenen Fraktionen.

Tabelle 14

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$
1 a	42/12 mm Hg (153.2/760 mm Hg)	2.47	1.4647	+ 87.55°	0.8685
2 a	42—45/12 mm Hg .....	0.25	1.4761	—	—
3 a	45—56/12 » » .....	0.86	1.4786	+ 32.41°	0.9012
4 a	> 56/12 mm Hg .....	0.76	—	—	—

Von den Fraktionen wurden die UR-Spektren (Abb. 19 a) aufgenommen. Sie zeigten wie auch die übrigen Proben, dass in diesem Stadium die betreffende Destillationsfraktion nicht rein ist.

Zur Entfernung der Verunreinigungen wurden 0.25 g der Fraktion 1 a in 15 ml Petroläther (Sdp. 40—60°) gelöst, mit ca. 100 mg Raney-Nickel versetzt und im Autoklaven mit Wasserstoff bei 100 atm hydriert. Die Hydrierung

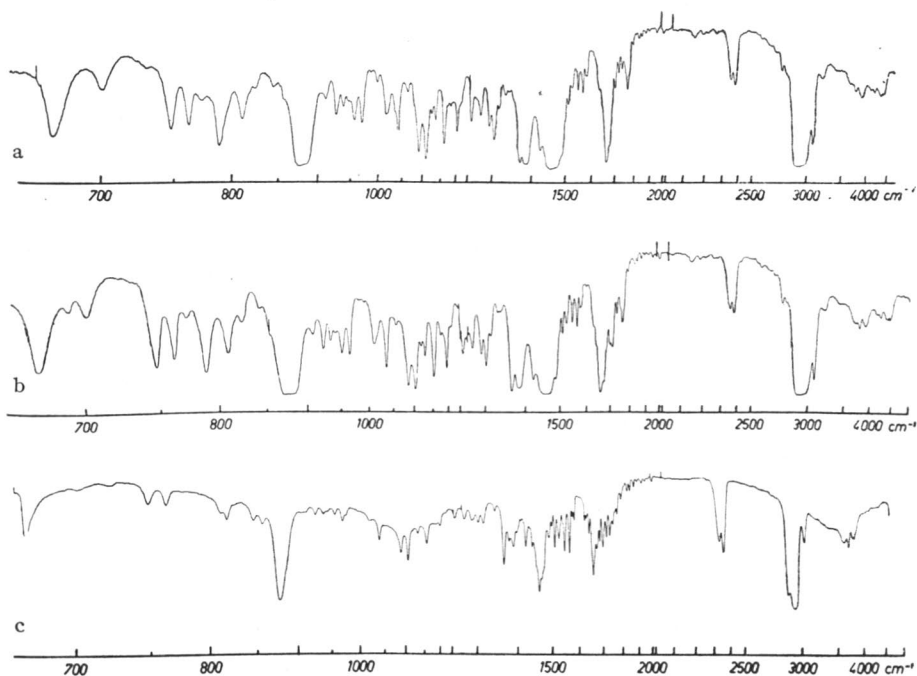


Abb. 19. a: UR-Spektrum der Destillationsfraktion 1 a. — b: Desgl. nach der Hydrierung. Schichtdicke 0.11 mm. — c: UR-Spektrum des reinen Camphens. Schichtdicke 0.025 mm.

war nach 1  $\frac{1}{2}$ -ständigem Schütteln bei Zimmertemperatur beendet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand bei gewöhnlichem Druck zweimal destilliert. Die Substanz geht bei 159° über und erstarrt direkt in der Vorlage.

Von der durch Hydrierung gereinigten Substanz wurde ein UR-Spektrum aufgenommen (Abb. 19 b).

Beim Vergleich des Spektrums mit dem des reinen Camphens findet man in beiden dieselben Absorptionsbanden. Demnach dürfte das nach der Hydrierung übriggebliebene Camphen verhältnismässig rein sein. Es zeigt die folgenden typischen Absorptionen des Camphens: 666, 700, 739, 758, 808, 927, 934, 955, 968, 1017, 1036, 1125, 1192, 1245, 1308, 1487, 1657, 1710, 1736 und 1762  $\text{cm}^{-1}$ . In dem Spektrum, das direkt von der Destillationsfraktion 1 a aufgenommen wurde (Abb. 19 a), sind zusätzliche Absorptionsbanden bei 687, 1339 und 1596  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar, und die Absorptionen bei 823, 985 und 1710  $\text{cm}^{-1}$  nehmen zu. Alle diese Absorptionen treten jedoch bedeutend stärker in den UR-Spektren der Destillationsfraktionen 3 a und 4 a auf. Sie leiten sich vom Myrcen her, das sich aus der Fraktion III in reiner Form isolieren liess (S. 100). Das Myrcen bildet offenbar mit dem Camphen ein azeotropes

Gemisch, da die untersuchte Destillationsfraktion sehr konstant bei 42°/12 mm Hg siedete. Nach dem UR-Spektrum zu urteilen ist die Menge des Myrcens hier verhältnismässig gering und liegt wahrscheinlich unter 10 %.

Ein Vergleich des Spektrums der durch Hydrierung gereinigten Substanz mit dem des reinen Camphens zeigt jedoch bei 787 cm<sup>-1</sup> eine verhältnismässig starke Absorption, die sich nicht im Spektrum des reinen Camphens vorfindet. Diese ist das einzige Anzeichen davon, dass die von mir untersuchten Kalmusöle möglicherweise  $\alpha$ -Pinen enthalten, das von einigen Autoren früher in den niedrig-siedenden Fraktionen des Kalmusöls beschrieben wurde. Dieser Stoff zeigt nämlich eine sehr starke Absorption von gleicher Frequenz. Andere Absorptionen des  $\alpha$ -Pinens sind jedoch in diesem Spektrum nicht deutlich wahrnehmbar. Es ist darum unmöglich, mit Sicherheit festzustellen, ob in dieser Fraktion möglicherweise ganz geringe Mengen dieses Stoffes als Verunreinigung vorkommen, zumal sich die Substanz, die bei 787 cm<sup>-1</sup> eine Absorption verursacht, in keiner anderen Fraktion anreichern liess. Andererseits liegen beim Camphen Absorptionen auch dort, wo das  $\alpha$ -Pinen am stärksten absorbiert. Ist nun  $\alpha$ -Pinen in sehr geringen Mengen in dieser Fraktion vorhanden, besteht die Möglichkeit, dass die Absorptionen des Camphens im Spektrum alle anderen typischen Absorptionsbanden des  $\alpha$ -Pinens überdecken. Das von den früheren Untersuchern mit verhältnismässig wenig empfindlichen Verfahren nachgewiesene  $\alpha$ -Pinen dürfte aber nicht auf so geringe Mengen zurückzuführen sein, vielmehr dürften sich die Beobachtungen in erster Linie wohl durch die ähnlichen Reaktionen des Camphens oder des Myrcens erklären lassen.

Durch Chromatographieren von Fraktion 1 a wurde ganz reines Camphen hergestellt.

Chromatogramm A

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg
A <sub>1</sub>	Petroläther	205	12
A <sub>2</sub>	»	5	205
A <sub>3</sub>	»	20	812
A <sub>4</sub>	»	5	10
A <sub>5</sub>	»	5	23
A <sub>6</sub>	»	150	208
A <sub>7</sub>	»	50	25
A <sub>8</sub>	Benzol	30	30
A <sub>9</sub>	»	100	10
A <sub>10</sub>	Äther	40	5
A <sub>11</sub>	»	100	—
A <sub>12</sub>	Methanol	50	25
A <sub>13</sub>	»	200	5

Das Camphen sammelte sich dabei in der Hauptsache in Fraktion A<sub>3</sub> an. Aus dieser wurden für die Substanz folgende Konstanten bestimmt: Schmp. 52°, Sdp. 158°,  $d_4^{55}$  0.8505,  $n_D^{55}$  1.4580.

Elementaranalyse:

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 88.16 %	Gef. C 87.97 %	MR <sub>D</sub> Ber. 43.51
	H 11.84 »	H 11.84 »	Gef. 43.71

Die Fraktionen 3 a und 4 a (Tab. 14) wurden mit der folgenden Hauptfraktion (III) vereinigt und erneut einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Tabelle 15

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$
1 b	42—53/12 mm Hg .....	0.11	—
2 b	53—56/12 » » .....	0.98	1.4804
3 b	56—60/12 » » .....	0.83	1.4863
4 b	>60/12 » » .....	—	—

*Fraktion III.* — Diese wurde erneut destilliert und ergab die in Tab. 15 angegebenen Fraktionen. Von diesen wurde Fraktion 2 b zur Beseitigung der Carbonyl-Verbindungen mit dem GIRARD P-Reagens (GIRARD & SANDULESCO 1936) behandelt. 0.62 g der Fraktion wurden in 6 g abs. Alkohol gelöst und mit 0.65 g Eisessig sowie 0.4 g GIRARD P-Reagens (Carbohydrazidomethyl-pyridiniumchlorid) versetzt und das Ganze 45 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in 60 g Wasser gegossen, in dem 0.75 g Natriumbicarbonat gelöst waren, wobei pH der Lösung auf 6—7 stieg. Nach kräftigem Umrühren wurde das Gemisch mit Äther extrahiert. Die Carbonyl-Verbindungen lösen sich dabei als Doppelverbindung in der Wasserschicht, während das unreagierte Material in die Ätherschicht übergeht. Letztere wurde zuerst mit Natriumsulfat und danach mit Calciumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. So ergaben sich 0.464 g carbonylfreie Substanz. Die Wasserschicht wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Carbonyl-Verbindungen aus der Doppelverbindung freigesetzt wurden. Nach dem Extrahieren mit Äther, Trocknen der Ätherlösung wie zuvor und Verdampfen des Äthers, hinterblieben 0.015 g Carbonyl-Verbindungen.

Der carbonylfreie Rückstand (0.464 g) wurde in der früher beschriebenen Weise an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert.

Chromatogramm B

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg
B <sub>1</sub>	Petroläther	215	—
B <sub>2</sub>	»	25	260.0
B <sub>3</sub>	»	15	10.6
B <sub>4</sub>	»	15	1.8
B <sub>5</sub>	»	20	1.1
B <sub>6</sub>	Benzol	15	22.8
B <sub>7</sub>	»	10	2.1
B <sub>8</sub>	»	15	1.1
B <sub>9</sub>	Äthanol	8	1.0
B <sub>10</sub>	»	15	2.6
B <sub>11</sub>	»	15	32.0
B <sub>12</sub>	»	20	3.1
B <sub>13</sub>	»	20	0.5

Beim Eindampfen der Chromatogrammfraktionen wurde auch beobachtet, dass das in dieser (2 b) und in der nächstfolgenden Destillationsfraktion (3 b) auftretende Terpen durch Einwirkung des Luftsauerstoffs leicht polymerisiert. Eine halbstündige Behandlung einer Probe dieser Fraktion auf dem Wasserbad hatte zur Folge, dass aus der Fraktion nur noch  $\frac{1}{4}$  abdestillierte, während der Rest als durchscheinende, harzartige Masse im Kolben zurückblieb. Das Eindampfen musste also im Vakuum vorgenommen und in den Kolben unmittelbar Stickstoff eingeleitet werden.

Die Anreicherung der Bestandteile wurde wie oben beschrieben mit Hilfe der UR-Spektren verfolgt. Hierbei wurden die UR-Spektren der Destillationsfraktion 2 b (Abb. 20 a) als auch der nach der GIRARD-Behandlung und an-

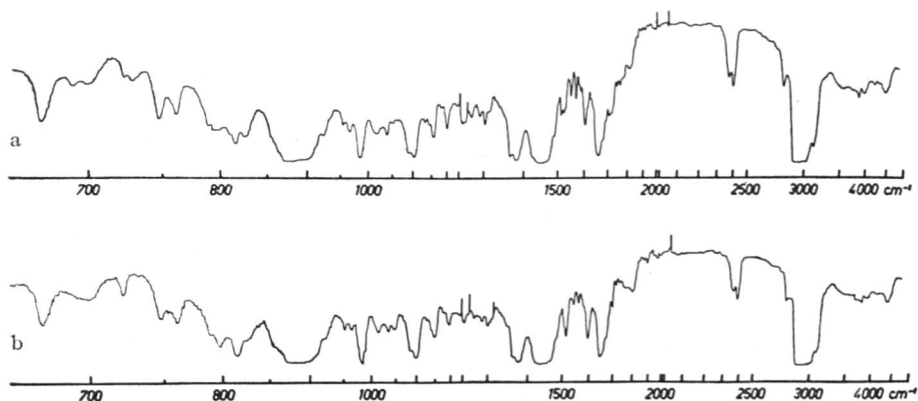


Abb. 20. a: UR-Spektrum der Destillationsfraktion 2 b. — b: Dasselbe der Fraktion B 2 von Chromatogramm B. Enthält hauptsächlich Myrcen. Schichtdicke 0.11 mm.



schliessender Chromatographierung erhaltenen Chromatogrammfraktion B<sub>2</sub> (Abb. 20 b) aufgenommen.

Beim Vergleich des Spektrums der Destillationsfraktion 2 b mit dem Camphenspektrum der vorhergehenden Destillationsfraktion 1 a (Abb. 19 a und b) findet man, dass die Absorptionen des Camphens stark abgenommen haben. Die wichtigsten Absorptionsbanden des Camphens sind jedoch immer noch wahrnehmbar. Mehrere zusätzliche Banden sind hinzugekommen: 796, 818, 991, 1107, 1515, 1598, 1645, 1795 und 2730 cm<sup>-1</sup>. Besonders kräftig sind die Absorptionen bei 985 und 1598 cm<sup>-1</sup>. Bei 850–900 cm<sup>-1</sup> erkennt man eine recht starke Absorption, die bedeutend stärker als die beim Camphen an der entsprechenden Stelle auftretende, durch die >C=CH<sub>2</sub>-Bindung hervorgerufene Bande ist. Hier und da beobachtet man auch verhältnismässig unscharfe Absorptionsbanden, so z.B. im Bereich von 1650–1800 cm<sup>-1</sup>, was besagen dürfte, dass die in dieser Fraktion neben dem Camphen auftretende Substanz zusätzlich zu den oben angegebenen Absorptionen noch andere typische Absorptionen besitzt.

Weil die Carbonyl-Verbindungen im allgemeinen bei 1650–1750 cm<sup>-1</sup> eine kräftige Absorption aufweisen, so ist es möglich, dass die Destillationsfraktion auch kleine Mengen Carbonyl-Verbindungen als Verunreinigung enthält. Besonders die Absorption bei 2730 cm<sup>-1</sup> deutet auf ein Aldehyd. Zu deren Beseitigung wurde die vorerwähnte Behandlung mit dem GIRARD-Reagenz unternommen und ein UR-Spektrum aufgenommen. Dieses unterscheidet sich jedoch von der in Abb. 20 b nur durch das Fehlen der bei 1710 und 2730 cm<sup>-1</sup> vorkommenden Absorptionen. Dieses Spektrum wird hier nicht wiedergegeben.

Chromatogramm C

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg
C <sub>1</sub>	Petroläther	225	—
C <sub>2</sub>	»	12	11.0
C <sub>3</sub>	»	40	533.9
C <sub>4</sub>	»	20	26.9
C <sub>5</sub>	»	12	1.3
C <sub>6</sub>	»	10	0.8
C <sub>7</sub>	Benzol	15	12.2
C <sub>8</sub>	»	20	16.0
C <sub>9</sub>	»	10	1.3
C <sub>10</sub>	Äther	22	16.0
C <sub>11</sub>	»	25	0.2
C <sub>12</sub>	Äthanol	50	40.4
C <sub>13</sub>	»	30	3.3

Die Fraktion 3 b wurde an 250 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Chromatogramm C) und mit Hilfe der UR-Spektren der Verlauf der Chromatographierung verfolgt.

Vergleicht man nun erstens das Spektrum der Destillationsfraktion 3 b (Abb. 21 a) mit dem obenerwähnten Spektrum der Fraktion 2 b (Abb. 20 a), so findet man, dass in beiden dieselbe Substanz als Hauptbestandteil auftritt. Die Fraktion 3 b ist indessen nicht so rein wie die Destillationsfraktion 2 b, denn die letztgenannte enthält irgendeine Verunreinigung, die bei 825 und 1745  $\text{cm}^{-1}$  starke Absorptionen aufweist. Die Fraktion ist derartig unrein, dass es schwierig festzustellen ist, ob die darin auftretende neue Substanz von dem in den folgenden Hauptfraktionen (V–VII) enthaltenen d-Campher her stammt, der bei 1748  $\text{cm}^{-1}$  eine überaus starke, von der Carbonyl-Gruppe herrührende Absorption aufweist, oder ob man es hier mit irgendeiner anderen als Verunreinigung auftretenden Carbonyl-Verbindung, vielleicht einem Aldehyd, zu tun hat. Die Absorptionen bei 825 und 2730  $\text{cm}^{-1}$  wurden weder beim d-Campher noch bei irgendeiner anderen in dieser Arbeit rein isolierten Substanz gefunden. Andererseits treten im Spektrum keine anderen für den d-Campher typischen Absorptionen hervor als vielleicht die bei 1745  $\text{cm}^{-1}$  vorkommende. Ist also dieser Stoff hier als Verunreinigung vorhanden, so ist seine Menge auf jeden Fall recht gering.

Nach der Reinigung durch Behandlung mit GIRARD P-Reagenz und Chromatographieren des carbonylfreien Anteils erhält man eine Substanz, in der die, der Hauptkomponente der im vorhergehenden behandelten Fraktionen zukommenden, Absorptionen sich weiterhin verstärkt haben. Die Absorption bei 2730  $\text{cm}^{-1}$  ist jedoch noch vorhanden. Beim Vergleichen des Spektrums der

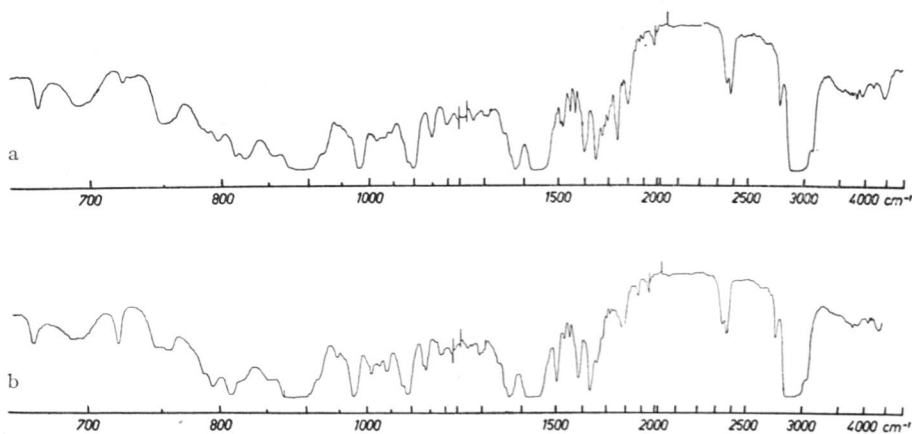


Abb. 21. a: UR-Spektrum der Destillationsfraktion 3 b, enthält hauptsächlich Myrcen. —  
b: Dasselbe des reinen Myrcens. Schichtdicke 0.11 mm.

gewonnenen Chromatogrammfraktion C<sub>3</sub> (Abb. 21 b) mit dem von PLIVA & HEROUT (1950) wiedergegebenen Spektrum des aus Hopfenöl isolierten Myrcens (SORM, MLEZIVA, ARNOLD & PLIVA 1949), konnte in der Tat festgestellt werden, dass die jetzt gefundene Substanz verhältnismässig rein ist. Sämtliche von den erwähnten Autoren für Myrcen angegebenen typischen Absorptionen sind vorhanden. Als typisch für das Myrcen findet man bei 850–920 cm<sup>-1</sup> eine aussergewöhnlich breite Absorptionsbande, die von der = CH<sub>2</sub>-Gruppe und auch von den > C = CH- -Bindungen herrührt. Derselbe Stoff wurde auch aus dem käuflichen Kalmusöl isoliert und ein UR-Spektrum eines dünnen Ölfilms aufgenommen. Dieses Spektrum gestattete genauere Ausmessung dieser Absorption, wobei gefunden wurde, dass sie zweiteilig beiderseits 900 cm<sup>-1</sup> gelegen ist. (Nach PLIVA & HEROUT (op.c.) ist 894 cm<sup>-1</sup> auf > C = CH<sub>2</sub> und 903 cm<sup>-1</sup> auf — CH = CH<sub>2</sub> -Schwingungen zurückzuführen). Beachtliche Absorptionen sind auch bei 818 cm<sup>-1</sup> sowie bei 828 cm<sup>-1</sup> zu finden. (Nach gleicher Quelle beruhen 820 und 830 cm<sup>-1</sup> auf > C = CH- -Schwingungen.) Weiter erkennt man im Spektrum Absorptionen bei 991, 1107, 1160, 1515 und 1962 cm<sup>-1</sup> sowie kräftige Absorptionen bei 1380 und 1438 cm<sup>-1</sup> im Bereich der C — H-Deformationsschwingungen (1300–1450 cm<sup>-1</sup>), ferner schwache Absorptionen bei 747, 955, 978, 1017, 1034, 1052, 1199, 1222, 1277, 1295, 1308, 1340 und 1730 cm<sup>-1</sup>, von welchen es jedoch schwierig zu sagen ist, welche von ihnen dem eigentlichen Spektrum des Myrcens zukommen und welche möglicherweise auf irgendwelche sehr geringe Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Nach allem zu schliessen hat sich also das Myrcen jetzt rein aus dem Kalmusöl isolieren lassen. Dies wird auch durch die Analysen aus der entsprechenden Fraktion des käuflichen Kalmusöls gestützt, indem gefunden wurde, dass die Spektren mehrerer aufeinanderfolgender, durch erneutes Destillieren und Chromatographieren erhaltenen Fraktionen nicht voneinander abwichen.

Die schon auf S. 51 erwähnte, beim Eindampfen der Chromatogrammfraktionen leicht stattfindende Polymerisation durch Einwirkung des Luftsaauerstoffs findet gleichfalls ihre Erklärung durch den überwiegenden Gehalt der Fraktionen an Myrcen. GUENTHER (1948—52, II, p. 8) erwähnt, dass dieser Stoff sehr leicht polymerisiert unter vorwiegender Bildung von Dimyrcen C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> und weiter von Polymyrcen (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>.

Für das isolierte Myrcen wurden folgende Konstanten bestimmt: Sdp. 56—56.5°/12 mm Hg, Sdp. 168°/760 mm Hg, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8085, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4702.

#### Elementaranalyse:

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 88.16 %	Gef. C 87.95 %	MR <sub>D</sub> Ber. 46.98
	H 11.84 »	H 11.58 »	Gef. 47.03

*Fractionen V, VI und VII.* — Diese Fractionen (8.69 g) wurden vereinigt und erneut destilliert. Nachdem als Vorlauf einige Tropfen erhalten worden waren, erwies es sich, dass die überdestillierende Substanz fest wurde und den Hahnvorstoss der Destillationskolonne verstopfte. Darum wurde der Kühlfinger im oberen Teil des Geräts durch die aus Abb. 17 ersichtlichen Teile *e*, *f* und *g* ersetzt und die sublimierende Substanz möglichst restlos in die Vorlage übergeführt. Sobald es sich zeigte, dass die destillierende Substanz wieder in flüssiger Form überging, wurden die zum Aufsammeln der sublimierenden Fraction dienenden Teile entfernt und durch den Kühlfinger ersetzt. Tabelle 16 zeigt die fraktionsmässige Verteilung der destillierten Substanz.

Tabelle 16

Nr.	Fraction Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$
1 c	<70/10 mm Hg .....	0.10	—
2 c	70—81/10 mm Hg .....	0.51	1.4874
3 c	81—82/10 » » .....	4.56	—
4 c	82—87/10 » » .....	0.48	1.4756
5 c	87—90/10 » » .....	0.35	1.4801
6 c	90—95/10 » » .....	0.30	1.4820
7 c	>95/10 mm Hg .....	0.50	—

Die feste Destillationsfraction 3 c enthielt hauptsächlich Campher, wie durch Bildung des Semicarbazons aus der Fraction festgestellt werden konnte.

0.1 g der Fraction wurden in 0.5 g Äthanol gelöst und 5 Tropfen Semicarbazid-Reagenz zugesetzt, das durch Lösen von 5 g Semicarbazidhydrochlorid in 25 g Wasser und Zusatz von 6 g Natriumacetat bereitet worden war. Anschliessend wurde eine halbe Stunde erhitzt, wonach man das Gemisch abkühlen liess und nach einer weiteren halben Stunde die ausgeschiedenen Kristalle mit einer Glasfritte absaugte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurden die Kristalle im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmelzpunkt des Semicarbazons: 246—247°.

Zur Beseitigung eventuell noch vorhandener Verunreinigungen wurden 2 g der Destillationsfraction 3 c an 100 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Chromatogrammfraktionen  $D_7$  —  $D_{10}$  enthielten fast reinen d-Campher.

Für den so gefundenen d-Campher wurden folgende Werte bestimmt: Schmp. 177—178°, Semicarbazon: Schmp. 247—247.5°,  $[\alpha]_D^{20} + 39.5^\circ$  (c 25.0 Äthanol).

Elementaranalyse:



Ber. C 78.90 %

Gef. C 78.78 %

H 10.60 %

H 10.50 %

Chromatogramm D

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg
D <sub>1</sub>	Petroläther	220	—
D <sub>2</sub>	»	10	12
D <sub>3</sub>	»	5	30
D <sub>4</sub>	»	5	18
D <sub>5</sub>	»	5	8
D <sub>6</sub>	»	5	20
D <sub>7</sub>	»	5	150
D <sub>8</sub>	»	5	380
D <sub>9</sub>	»	5	350
D <sub>10</sub>	»	5	200
D <sub>11</sub>	»	15	142
D <sub>12</sub>	»	100	30
D <sub>13</sub>	Benzol	10	45
D <sub>14</sub>	»	20	30
D <sub>15</sub>	»	50	17
D <sub>16</sub>	Äther	50	8
D <sub>17</sub>	Methanol	10	165
D <sub>18</sub>	»	50	202
D <sub>19</sub>	»	100	85

Chromatogramm E

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
E <sub>1</sub>	Petroläther	210	—	—
E <sub>2</sub>	»	10	337.8	1.5013
E <sub>3</sub>	»	10	183.6	1.5000
E <sub>4</sub>	»	10	152.9	1.4985
E <sub>5</sub>	»	10	59.0	—
E <sub>6</sub>	»	20	33.1	—
E <sub>7</sub>	»	20	23.1	—
E <sub>8</sub>	»	20	7.5	—
E <sub>9</sub>	Benzol	10	9.7	—
E <sub>10</sub>	»	40	11.3	—
E <sub>11</sub>	»	40	2.5	—
E <sub>12</sub>	Äther	10	50.4	1.4701
E <sub>13</sub>	»	10	33.0	
E <sub>14</sub>	»	10	4.9	
E <sub>15</sub>	»	10	6.5	—
E <sub>16</sub>	»	100	10.7	—
E <sub>17</sub>	Methanol	10	245.6	—
E <sub>18</sub>	»	10	126.5	—
E <sub>19</sub>	»	10	5.0	—
E <sub>20</sub>	»	10	0.5	—
E <sub>21</sub>	»	30	10.2	—
E <sub>22</sub>	»	50	10.2	—

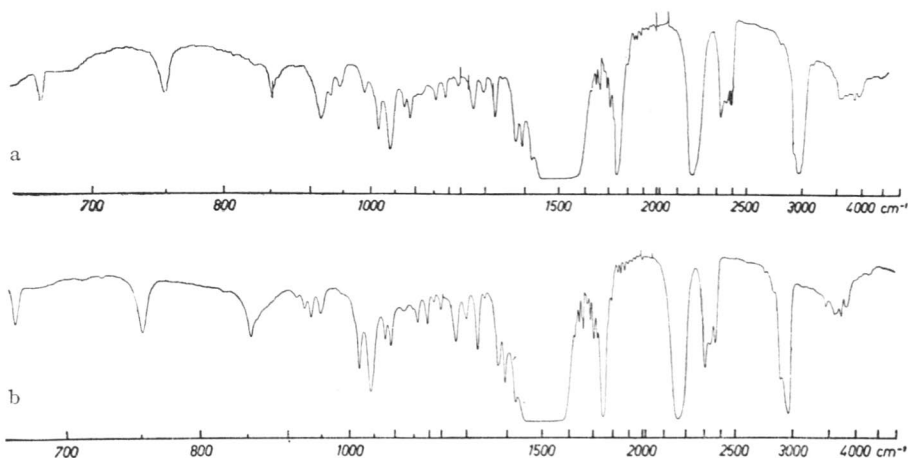


Abb. 22. a: UR-Spektrum des isolierten d-Camphers, — b: des reinen d-Camphers. Spektren in 10 %-iger  $\text{CS}_2$ -Lösung hergestellt. Schichtdicke 0.11 mm.

10 % des so gewonnenen d-Camphers wurden in besonders gereinigtem Schwefelkohlenstoff gelöst und von der Lösung ein UR-Spektrum (Abb. 22 a) aufgenommen. Ein Vergleichsspektrum einer 10 %igen Lösung von käuflichem Campher p.a. in Schwefelkohlenstoff wurde gemacht. (Abb. 22 b).

Aus den Fraktionen 4 c und 5 c liessen sich ebenfalls Semicarbazone bilden, Schmp. 245—247° und 243—246°. Dies zeigt, dass auch diese Fraktionen Campher als Hauptbestandteil enthalten.

*Fraktionen IX und X.* — Die durch einmalige Destillation gewonnenen Fraktionen IX und X wurden vereinigt und im Hochvakuum (0.1 mm Hg) erneut destilliert. Es ergaben sich die in Tabelle 17 angeführten Fraktionen.

Tabelle 17

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$
1 d	48—60/0.1 mm Hg .....	1.50	1.5098
2 d	60—65/0.1 » » .....	0.985	1.5210
3 d	65—70/0.1 » » .....	7.62	—
4 d	70—75/0.1 » » .....	3.34	—
5 d	> 75/0.1 » » .....	4.40	—

Von diesen wurde die Fraktion 1 d an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Chromatogramm E). Dessen Fraktion  $E_2$  lieferte ein UR-Spektrum (Abb. 23), aus dem hervorgeht, dass diese Fraktion vorwiegend Calaren enthält; in reinerer Form konnte es aus der Fraktion 3 d (siehe unten) sowie aus den bei gleicher Temperatur siedenden Anteilen der Hauptfraktion XI isoliert werden (S. 109).

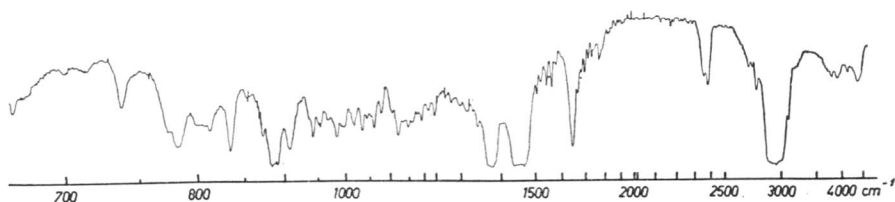


Abb. 23. UR-Spektrum der Fraktion E<sub>2</sub> von Chromatogramm E. Schichtdicke 0.11 mm.

Vergleicht man das in Abb. 23 wiedergegebene UR-Spektrum mit dem Spektrum des reineren Calarens (Abb. 24), so findet man, dass in ihm alle charakteristischen Absorptionen des Calarens, wenn auch im allgemeinen nicht so ausgeprägt, vorkommen (vgl. auch SORM, HOLUB, SYKORA, MLEZIVA, STREIBL, PLIVA, SCHNEIDER, HEROUT 1953). Dies gerade erweist, dass die hier vorliegende Substanz unreiner ist. Zu bemerken ist jedoch, dass es keine zusätzlichen Absorptionen gegenüber dem Spektrum des Calarens aufweist. Ein relativ starkes Anwachsen der Absorption ist bei 781 und 1640  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, während man bei 873, 889, 910 und 1019  $\text{cm}^{-1}$  schwächere Absorptionen wahrnimmt.

Die anderen Fraktionen des Chromatogramms E wurden nicht näher untersucht; für die wichtigsten wurde jedoch der Brechungsindex bestimmt.

Chromatogramm F

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	$n_D^{20}$
F <sub>1</sub>	Petroläther	220	—	—
F <sub>2</sub>	»	10	140.3	1.5008
F <sub>3</sub>	»	10	211.3	1.5003
F <sub>4</sub>	»	10	99.9	—
F <sub>5</sub>	»	10	72.7	—
F <sub>6</sub>	»	10	57.0	—
F <sub>7</sub>	»	10	25.5	—
F <sub>8</sub>	»	20	16.7	—
F <sub>9</sub>	»	10	5.6	—
F <sub>10</sub>	Benzol	10	31.6	—
F <sub>11</sub>	»	10	14.6	—
F <sub>12</sub>	»	10	0.7	—
F <sub>13</sub>	»	10	0.3	—
F <sub>14</sub>	»	20	—	—
F <sub>15</sub>	Äther	10	6.9	—
F <sub>16</sub>	»	10	5.0	—
F <sub>17</sub>	»	10	1.0	—
F <sub>18</sub>	»	10	—	—
F <sub>19</sub>	Methanol	20	158.5	—
F <sub>20</sub>	»	20	35.0	—
F <sub>21</sub>	»	50	10.6	—

Die Fraktion 2 d wurde an 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Von dessen Chromatogramm F wurden nur die Fraktionen  $F_2$  und  $F_3$  näher untersucht. Aus den betreffenden UR-Spektren war ersichtlich, dass die Fraktionen im Vergleich zu denen des Chromatogramms E erheblich unreiner waren. Als Hauptbestandteil schien auch in ihnen Calaren aufzutreten. Auf eine Wiedergabe der ziemlich unscharfen Spektren ist aber hier verzichtet.

Chromatogramm G

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	$n_D^{20}$
G <sub>1</sub>	Petroläther	550	—	—
G <sub>2</sub>	»	50	1512.5	1.5025
G <sub>3</sub>	»	50	2238.5	1.5016
G <sub>4</sub>	»	50	1038.3	1.5022
G <sub>5</sub>	»	50	530.1	1.5015
G <sub>6</sub>	»	50	290.0	1.5015
G <sub>7</sub>	»	50	182.7	1.5010
G <sub>8</sub>	»	50	151.9	1.5010
G <sub>9</sub>	»	50	150.0	1.5011
G <sub>10</sub>	»	50	103.0	1.5009
G <sub>11</sub>	Benzol	50	151.0	—
G <sub>12</sub>	»	150	19.6	—
G <sub>13</sub>	Äther	200	82.0	—
G <sub>14</sub>	»	50	19.1	—
G <sub>15</sub>	»	50	12.8	—
G <sub>16</sub>	»	50	11.8	—
G <sub>17</sub>	Methanol	50	651.4	—
G <sub>18</sub>	»	50	25.9	—
G <sub>19</sub>	»	50	12.5	—
G <sub>20</sub>	»	200	18.4	—

Die Fraktion 3 d wurde an 420 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Von den Fraktionen des betreffenden Chromatogramms (G) wurden mehrere näher untersucht. Die UR-Spektren der Fraktion G<sub>2</sub> erwiesen die Identität der Substanz mit dem von SORM u. Mitarb. (op.c.) aus dem Kalmusöl isolierten und Calaren benannten trizyklischen Sesquiterpen. Im UR-Spektrum der

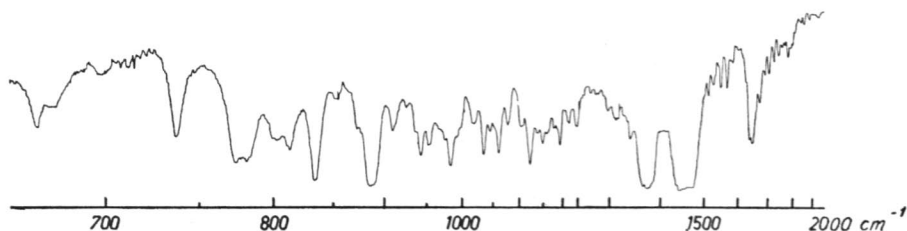


Abb. 24. UR-Spektrum des Calarens. Schichtdicke 0.11 mm.



Abb. 24 sind nämlich alle Absorptionen wiederzufinden, die man in dem Spektrum des Calarens dieser Autoren findet; auch entsprechen die Stärke der Absorptionsbanden einander.

Beim Calaren befinden sich die kräftigen Absorptionen der  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2-$ -Gruppen bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  und die Absorptionen der  $\text{CH}$ -Gruppen bei  $1385\text{ cm}^{-1}$ . Die übrigen starken Absorptionen liegen bei 738, 774, 781, 834, 889, 945, 955, 985 und  $1640\text{ cm}^{-1}$ , kleinere wiederum bei 678, 699, 803, 813, 853, 873, 910, 926, 1020, 1037, 1046, 1061, 1077, 1105, 1124, 1150, 1160, 1175, 1179, 1194, 1219, 1240, 1297, 1312, 1337, 1520, 1579, 1660 und  $1714\text{ cm}^{-1}$ .

Für das so isolierte Calaren wurden folgende Konstanten gefunden:

$$d_4^{20} 0.9225, n_D^{20} 1.5026, [\alpha]_D^{20} + 16.17^\circ.$$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	Ber. C 88.16 %	Gef. C 88.17 %	$\text{MR}_D$ Ber. 64.40
	H 11.84 »	H 11.58 »	Gef. 65.42

Diese Werte stimmen mit denen der obenerwähnten Autoren überein.

Auch aus den ersten Chromatogrammfraktionen des bei gleicher Temperatur siedenden Teiles der folgenden Hauptfraktion wurde Calaren erhalten, dessen UR-Spektrum mit dem hier wiedergegebenen nahezu identisch ist.

Doch ist es möglich, dass weder das jetzt von mir noch das von SORM u. Mitarb. (op.c.) isolierte Calaren völlig einheitlich ist. Oben wurde schon auf die vermutliche Unreinheit des bei  $48-60^\circ/0.1\text{ mm Hg}$  siedenden Calarens hingewiesen. An einigen Stellen des Spektrums (Abb. 23) konnte jedoch ein Anwachsen einiger Absorptionen im Verhältnis zu denjenigen in Abb. 24 wahrgenommen werden. Aus den UR-Spektren der folgenden Fraktionen ( $G_3 - G_6$ ) des Chromatogramms G erkennt man gleichfalls, dass die für das Calaren charakteristischen Absorptionen in den folgenden Fraktionen sukzessiv abnehmen, weshalb dessen Menge in ihnen entsprechend zurückgehen dürfte. Eigentlich erst im Spektrum der Fraktion  $G_6$  erkennt man jedoch zusätzliche deutliche Absorptionen. Ihr Fehlen in den Fraktionen  $G_4$  und  $G_5$  deutet doch darauf hin, dass diese Fraktionen keine neue Verunreinigung enthalten. Da das Spektrum in diesen beiden Fraktionen jedoch einigermaßen verschieden ist, und da man in dem Spektrum des unreinen Calarens in Abb. 23 neben den Absorptionen, die schwächer werden, auch solche, die stärker werden, bemerkt, kann angenommen werden, dass in dem als rein vermuteten Calaren mindestens zwei Bestandteile enthalten sind, deren Mengenverhältnis in den verschiedenen Fraktionen schwankt. Auch die relativ hohe Molrefraktion deutet darauf hin, dass das jetzt bekannte Calaren noch irgendein anderes im Kalamusöl vorkommendes bi- oder monozyklisches Sesquiterpen als Begleitstoff enthält.

Chromatogramm H

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	$n_D^{20}$
H <sub>1</sub>	Petroläther	250	—	—
H <sub>2</sub>	»	15	755.4	1.5048
H <sub>3</sub>	»	12	742.9	1.5061
H <sub>4</sub>	»	12	352.5	1.5066
H <sub>5</sub>	»	15	89.3	1.5076
H <sub>6</sub>	»	15	22.5	—
H <sub>7</sub>	»	12	8.5	—
H <sub>8</sub>	»	25	12.2	—
H <sub>9</sub>	»	12	2.9	—
H <sub>10</sub>	»	12	1.9	—
H <sub>11</sub>	Benzol	15	169.0	—
H <sub>12</sub>	»	15	220.6	1.4931
H <sub>13</sub>	»	15	35.2	—
H <sub>14</sub>	»	100	21.0	—
H <sub>15</sub>	Äther	15	52.4	1.4800
H <sub>16</sub>	»	15	34.0	—
H <sub>17</sub>	»	25	13.9	—
H <sub>18</sub>	Methanol	15	270.8	—
H <sub>19</sub>	»	15	23.0	—
H <sub>20</sub>	»	30	10.0	—

Fraktion 4 d wurde an 200 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Chromatogramm H) und für die wichtigsten Fraktionen der Brechungsindex bestimmt. Aus den UR-Spektren dieser und insbesondere der ersten Fraktion wurde gefunden, dass auch diese mit Petroläther erhaltenen Fraktionen aus verschiedenen Sesquiterpenen zusammengesetzt waren, obschon in den Spektren der letzten Petrolätherfraktionen ausserdem auch Spuren von Enol- und Carbonyl-Verbindungen beobachtet werden konnten. Diese Spektren werden hier nicht wiedergegeben. In den ersten Fraktionen waren auch Spuren von Calaren nachweisbar.

*Fraktion XI.* — Die durch einmalige Destillation erhaltene Fraktion XI wurde im Hochvakuum (0.15 mm Hg) erneut destilliert. Es ergaben sich die in Tab. 18 angeführten Fraktionen, für die spez. Gewicht, Brechungsindex und spez. Drehung und bei der dritten Fraktion zum Nachweis ihres eventuellen Asarongehalts auch der Methoxylgehalt bestimmt wurde. 11.5 g der Fraktion 1 e wurden an 450 g Aluminiumoxyd chromatographiert und aus den gewonnenen

Tabelle 18

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$	CH <sub>3</sub> O %
1 e	65—70/0.15 mm Hg	13.6	1.5013	— 1.80	0.9198	—
2 e	70—75/0.15 » »	7.4	1.5033	— 9.24	0.9337	—
3 e	75—80/0.15 » »	17.9	1.5062	— 6.18	0.9494	1.4

## Chromatogramm K

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$
K <sub>1</sub>	Petroläther	500	256.8	1.5026	+ 16.17	0.9225
K <sub>2</sub>	»	20	3478.0	1.5020	+ 14.20	0.9218
K <sub>3</sub>	»	5	847.3	1.5055	+ 11.43	0.9105
K <sub>4</sub>	»	5	800.4	1.5028	+ 8.87	0.9180
K <sub>5</sub>	»	7	1122.2	1.5028	+ 8.57	0.9066
K <sub>6</sub>	»	40	1306.7	1.5033	+ 5.11	0.9026
K <sub>7</sub>	»	12	154.2	1.4043	—	—
K <sub>8</sub>	»	12	129.8	1.5047	—	—
K <sub>9</sub>	»	40	223.6	1.5021	— 0.36	—
K <sub>10</sub>	»	55	147.9	1.5030	—	—
K <sub>11</sub>	»	60	110.0	1.5042	—	—
K <sub>12</sub>	»	60	39.7	—	—	—
K <sub>13</sub>	Benzol	40	428.6	1.5147	+ 13.94	—
K <sub>14</sub>	»	130	2.2	—	—	—
K <sub>15</sub>	Äther	40	536.4	1.4959	+ 6.88	—
K <sub>16</sub>	»	60	239.1	1.4932	+ 4.10	—
K <sub>17</sub>	»	120	498.2	1.5185	+ 3.73	—
K <sub>18</sub>	Methanol	15	368.4	1.5073	—	—
K <sub>19</sub>	»	20	138.0	1.5062	—	—
K <sub>20</sub>	»	100	13.8	—	—	—

Fraktionen (Chromatogramm K) die ersten sechs mit Hilfe der UR-Spektren näher untersucht, während für die übrigen lediglich Brechungsindex, spez. Gewicht und spez. Drehung bestimmt wurden.

Aus den UR-Spektren war ersichtlich, dass die Petrolätherfraktionen ähnlich wie die entsprechenden Fraktionen der vorhergehenden Chromatogramme vorwiegend verschiedene Sesquiterpene enthalten. Das in Abb. 25 abgebildete Spektrum zeigt, dass die erste Fraktion K<sub>1</sub> aus Calaren gleichen Reinheitsgrades besteht, wie zuvor für die Chromatogrammfraktion G<sub>2</sub> gefunden wurde. In den folgenden Fraktionen geht die Menge des Calarens zurück, indem mehrere andere Sesquiterpene an dessen Stelle erscheinen, so dass die Spektren dieser Fraktionen gleichfalls kompliziert sind. In den Spektren der Fraktionen K<sub>5</sub> und K<sub>6</sub> erkennt man auch Spuren verschiedener sauerstoffhaltiger Verbindungen, vornehmlich Alkohole. Diese Hydroxylabsorptionen stammen

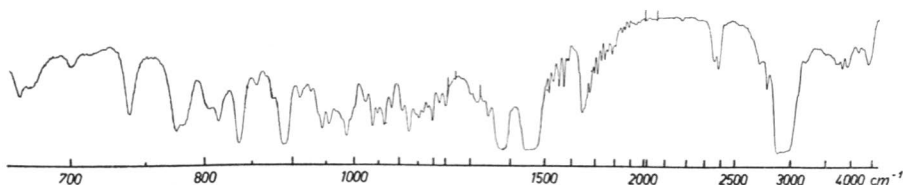


Abb. 25. UR-Spektrum der Fraktion K<sub>1</sub> von Chromatogramm K. Hauptsächlich Calaren. Schichtdicke 0.11 mm.

wahrscheinlich vom Calamenol, das auch SORM & HEROUT (1948 a) aus den entsprechenden Fraktionen des von ihnen untersuchten Öls isoliert haben. Die Benzol- und Ätherfraktionen sind reicher an jenen sauerstoffhaltigen Verbindungen, sie wurden aber aus diesem Chromatogramm nicht näher untersucht, weil sie in den entsprechenden Chromatogrammen der folgenden Destillationsfraktionen reichlicher gefunden wurden.

*Fraktion XII.* — Die durch einmalige Destillation erhaltene Fraktion XII wurde im Hochvakuum (0.15 mm Hg) erneut destilliert und für jede Fraktion Brechungsindex, spez. Drehung, spez. Gewicht und Methoxylgehalt bestimmt (Tab. 19).

Nur die Fraktion 1 f wurde näher untersucht. 12 g der Fraktion wurden an 450 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Chromatogramm I.) und von den

Tabelle 19

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$	CH <sub>3</sub> O %
1 f	75— 85/0.15 mm Hg	35.0	1.5074	— 7.28	0.9590	1.9
2 f	85— 90/0.15 » »	7.2	1.5137	+ 6.14	0.9851	4.2
3 f	90— 95/0.15 » »	11.7	1.5171	+ 18.54	0.9907	5.3
4 f	95—100/0.15 » »	16.0	1.5199	+ 13.61	1.0038	9.1

Chromatogramm I.

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$
L <sub>1</sub>	Petroläther	500	2.0	—	—	—
L <sub>2</sub>	»	25	1986.5	1.5160	+ 30.02	0.9187
L <sub>3</sub>	»	5	658.3	1.5178	+ 29.57	0.9156
L <sub>4</sub>	»	6	853.9	1.5181	+ 29.26	0.9155
L <sub>5</sub>	»	6	655.0	1.5190	+ 28.09	0.9129
L <sub>6</sub>	»	6	553.9	1.5151	+ 26.28	0.9076
L <sub>7</sub>	»	50	850.6	1.5180	+ 29.48	0.9110
L <sub>8</sub>	»	50	167.5	1.5038	+ 27.73	0.9119
L <sub>9</sub>	»	50	201.7			
L <sub>10</sub>	»	120	149.8			
L <sub>11</sub>	Benzol	35	783.2	1.4942	+ 17.95	0.9896
L <sub>12</sub>	»	12	271.5	1.4930	+ 21.58	
L <sub>13</sub>	»	12	206.0			
L <sub>14</sub>	»	35	268.0	1.4957	—	—
L <sub>15</sub>	»	35	139.0	1.4987	—	—
L <sub>16</sub>	»	150	359.2	1.5070	—	—
L <sub>17</sub>	Äther	100	352.8	1.4972	+ 24.73	1.0290
L <sub>18</sub>	»	40	359.3	1.4989	—	
L <sub>19</sub>	»	40	281.4	1.5037	—	
L <sub>20</sub>	»	25	367.7	1.5039	+ 24.84	
L <sub>21</sub>	»	150	375.3	1.5203	—	
L <sub>22</sub>	Methanol	5	426.5	1.5082	—	—
L <sub>23</sub>	»	5	292.3	1.5104	—	—

so gewonnenen Fraktionen grösstenteils Brechungsindex, spez. Drehung und spez. Gewicht bestimmt. Die Petrolätherfraktionen bestanden auch hier vorwiegend aus mehreren verschiedenen Sesquiterpenen, neben denen in den späteren Fraktionen auch sauerstoffhaltige Verbindungen vorkamen. Die UR-Spektren erlaubten keine Identifizierungen dieser noch verhältnismässig komplizierte Gemische bildenden Fraktionen. Das spez. Gewicht lässt annehmen, dass sich das Asaron in den Ätherfraktionen angereichert hat.

*Fraktion XIII.* — Die durch einmalige Destillation gewonnene Fraktion XIII wurde im Hochvakuum (0.15 mm Hg) erneut destilliert und von den dabei erhaltenen Fraktionen (Tab. 20) auch Brechungsindex, spez. Drehung, spez. Gewicht und Methoxylgehalt bestimmt.

Tabelle 20

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$	CH <sub>3</sub> O %
1 g	90—95/0.15 mm Hg	12.1	1.5168	+ 17.79	0.9861	6.5
2 g	95—100/0.15 » »	3.2	1.5171	+ 11.54	0.9987	8.4

Chromatogramm M

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$	CH <sub>3</sub> O %
M <sub>1</sub>	Petroläther	525	659.8	1.5212	+ 31.83	—	—
M <sub>2</sub>	»	7	945.7	1.5205	+ 28.69	—	—
M <sub>3</sub>	»	7	691.1	1.5141	+ 26.24	0.9426	—
M <sub>4</sub>	»	7	640.9	1.5118	+ 21.58		—
M <sub>5</sub>	»	7	421.7	1.5091	+ 16.65		—
M <sub>6</sub>	»	30	674.0	1.5069	+ 22.02	0.9537	—
M <sub>7</sub>	»	25	195.0	1.5052	+ 25.57		—
M <sub>8</sub>	»	70	458.4	1.4997	+ 27.58		—
M <sub>9</sub>	»	30	104.0	1.5062	—	—	—
M <sub>10</sub>	»	50	137.5	1.5071	—	—	—
M <sub>11</sub>	Benzol	30	381.5	1.5069	+ 6.28	—	—
M <sub>12</sub>	»	15	321.5	1.5117	—	—	—
M <sub>13</sub>	»	80	517.0	1.5150	—	—	—
M <sub>14</sub>	»	50	180.8	1.5303	—	—	—
M <sub>15</sub>	»	40	138.3	1.5368	—	—	—
M <sub>16</sub>	»	15	40.9	—	—	—	—
M <sub>17</sub>	»	15	138.6	1.5342	—	—	—
M <sub>18</sub>	»	12	187.2	1.5331	—	—	—
M <sub>19</sub>	Äther	11	169.5	1.5329	+ 21.70	1.035	20.1
M <sub>20</sub>	»	12	175.4	1.5330			
M <sub>21</sub>	»	25	309.0	1.5335			
M <sub>22</sub>	»	60	560.0	1.5329			
M <sub>23</sub>	»	120	659.9	1.5358			
M <sub>24</sub>	Methanol	5	300.0	1.5212	—	—	—
M <sub>25</sub>	»	5	248.3	1.5118	—	—	—
M <sub>26</sub>	»	100	687.5	1.4983	—	—	—

Fraktion 1 g wurde an 450 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Von den so gewonnenen Fraktionen des Chromatogramms M wurden im wesentlichen auch Brechungsindex und spez. Drehung bestimmt. Das spez. Gewicht wurde nur für einige vereinigte Petrolätherfraktionen und vereinigte Ätherfraktionen ermittelt, mit denen auch die Bestimmung des Methoxylgehalts vorgenommen wurde.

Die Petrolätherfraktionen erwiesen sich als nur teilweise aus Sesquiterpenen zusammengesetzt, die Hauptmenge bestand aus sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Aus Fraktion  $M_5$  wurde wie zuvor (S. 102) ein Semicarbazon hergestellt und nach zweimaligem Umkristallisieren der Substanz Schmp.  $183-185^\circ$  erhalten. Dies ist wahrscheinlich dasselbe Semicarbazon (Schmp.  $185-187^\circ$ ), das SORM & HEROUT (1948 a) aus dem Calamon der entsprechenden Kalmusölfraktion erhielten.

Die methoxylreichen Ätherfraktionen  $M_{19} - M_{23}$  wurden vereinigt, weil sie hinsichtlich des Brechungsindex unter sich sehr ähnlich waren. Von den vereinigten Fraktionen wurden spez. Drehung, spez. Gewicht und Methoxylgehalt bestimmt. Auf Grund des letzteren war festzustellen, dass diese vereinigten Fraktionen etwa 45 % Asaron enthielten. Das UR-Spektrum dieser Fraktion ist in Abb. 26 wiedergegeben.

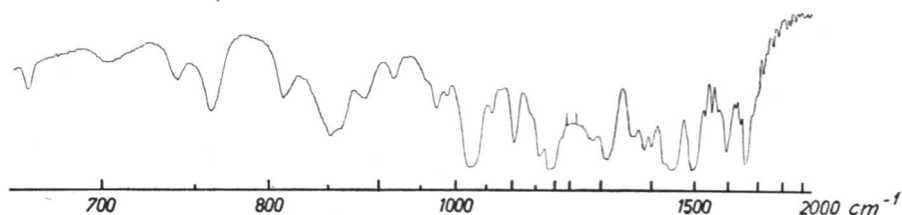


Abb. 26. Das UR-Spektrum der vereinigten Ätherfraktionen von Chromatogramm M. Enthält ca. 45 % Asaron. Schichtdicke 0.025 mm.

Aus der nach diesen Bestimmungen noch übriggebliebenen Substanz wurde versucht, durch mehrmaliges Chromatographieren an Aluminiumoxyd Asaron in reinerer Form darzustellen; allein eine kristallinische Verbindung liess sich nicht isolieren. Es ist darum mit SORM & HEROUT (op.c.) anzunehmen, dass hier das cis-trans-Isomere des von THOMS & BECKSTROEM (1902 a) isolierten Asarons, oder das sog.  $\beta$ -Asaron vorliegt, das KELKAR & RAO (1934) als erste aus dem Kalmusöl gewonnen haben.

*Fraktionen XIV, XV und XVI.* — Die nach einmaliger Destillation erhaltenen Fraktionen XIV–XVI wurden vereinigt, im Hochvakuum (0.15 mm Hg) erneut destilliert, aber nur der bei  $105-110^\circ$  siedende Teil aufgefangen. Nach 6 Monaten wurden die gebildeten Kristalle von dieser sirupartigen Fraktion

mit einer Glasfritte abgesaugt, mehrfach mit Äther gewaschen und danach im Vakuumexikkator getrocknet. Die Substanz sublimierte sehr leicht und erwies sich als Calameon, das früher gerade in den am höchst siedenden Fraktionen des Kalmusöls angetroffen worden ist (Schmp. 166—168°).

Elementaranalyse:



Ber. C 75.57 %

Gef. C 75.11 %

H 10.99 »

H 10.77 »

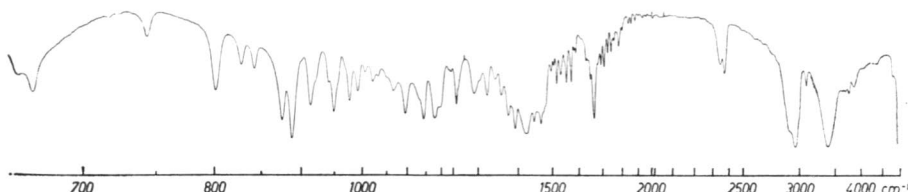


Abb. 27. UR-Spektrum des Calameons. (Wurde in KBr-Tabletten genommen. 3.2/330 mg KBr.).

Das UR-Spektrum des Calameons (Abb. 27) ist bisher nicht veröffentlicht worden. Es zeigt erstens die für Alkohole charakteristische starke Absorption bei 3420  $\text{cm}^{-1}$ . Auch im Bereich von 1340—1450  $\text{cm}^{-1}$  findet man sehr starke Absorptionen bei 1348, 1368, 1415, 1437 und 1455  $\text{cm}^{-1}$ . Die weniger kräftigen Absorptionen bei 657, 740, 826, 839, 988, 1091, 1139, 1173, 1245, 1288, 1316 und 1335  $\text{cm}^{-1}$  sind gleichfalls für Calameon typisch. Schwächere Absorptionen finden sich bei 1002, 1020, 1062, 1490 und 1495  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Spektren und die Elementaranalyse bestätigen also weiterhin die Feststellung von BÖHME (1940), dass das Calameon ein zweiwertiger Sesquiterpenalkohol ist.

### 3. Die Fraktionen des käuflichen Kalmusöls

Von den durch fraktionierte Destillation des käuflichen Kalmusöls erhaltenen Fraktionen (Tab. 13) wurden nur die niederen weiter untersucht, weil die physikalischen und chemischen Konstanten (Tab. 11) erwiesen, dass dieses kommerzielle Kalmusöl hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht viel von dem von mir aus der südwestfinnischen Kalmuspflanze isolierten Öl abweicht.

*Fraktion I.* — Die bei einmaliger Destillation erhaltene Fraktion wurde im Vakuum (12 mm Hg) erneut destilliert und ergab dabei die in Tab. 21 verzeichneten Fraktionen. Von diesen wurden Brechungsindex, spez. Drehung und spez. Gewicht bestimmt.

Tabelle 21

Nr.	Fraktion Sdp. °C	Gewicht g	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d_4^{20}$
1 h	42/12 mm Hg .....	4.8	1.4691	+ 85.51	0.8690
2 h	42—56/12 » » .....	1.7	1.4722	+ 66.16	0.8512
3 h	56—63/12 » » .....	2.5	1.4809	+ 25.33	0.8272
4 h	63—65/12 » » .....	2.5	1.4836	+ 8.99	0.8208
5 h	65—78/12 » » .....	1.8	1.4854	—	—
6 h	78—85/12 » » .....	0.4	1.4878	+ 22.20	—

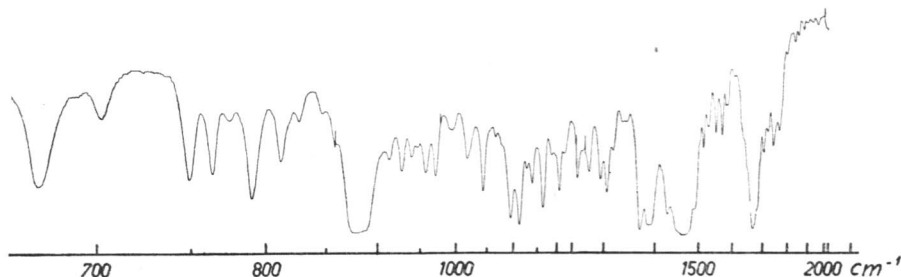


Abb. 28. UR-Spektrum der Fraktionen 1 h. Camphen (unrein). Schichtdicke 0.11 mm.

Die erste Fraktion 1 h erwies sich als das gleiche, hauptsächlich Camphen enthaltende Gemisch, das auch im Falle des einheimischen Kalmusöls bei 42°/12 mm Hg destillierte. Das betreffende UR-Spektrum (Abb. 28) war mit dem in Abb. 19 a dargestellten Spektrum identisch. 4 g der Fraktion wurden noch an 200 g Aluminiumoxyd chromatographiert, aber nur die Petrolätherfraktionen aufgefangen (Chromatogramm N).

Chromatogramm N

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand g	$n_D^{20}$
N <sub>1</sub>	Petroläther	200	—	—
N <sub>2</sub>	»	5	0.2	1.4750
N <sub>3</sub>	»	15	1.2	—
N <sub>4</sub>	»	30	2.0	—
N <sub>5</sub>	»	200	0.1	—

Die Fraktionen N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> waren flüssig, enthielten aber vorwiegend Camphen. Die Fraktionen N<sub>3</sub> und N<sub>4</sub> waren fest, und aus ihnen liess sich das Camphen rein darstellen. Die Fraktion N<sub>5</sub> war wie die zwei ersten flüssig und bestand ebenfalls hauptsächlich aus Camphen.



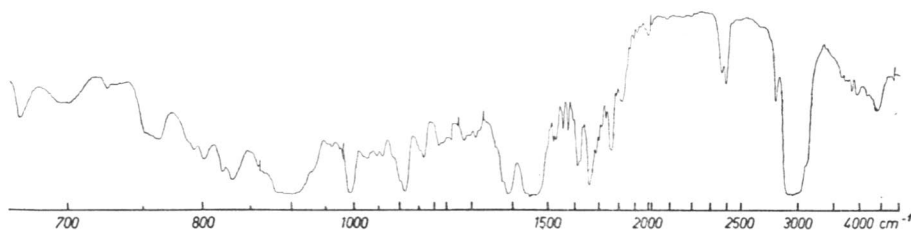


Abb. 29. UR-Spektrum des durch Destillation gewonnenen unreinen Myrcens.  
Schichtdicke 0.11 mm.

Die Destillationsfraktionen 3 h und 4 h wurden vereinigt und erneut destilliert, aber nur der bei 53–57°/12 mm Hg siedende Teil aufgefangen. Das betreffende UR-Spektrum (Abb. 29) zeigt deutlich, dass diese Fraktion aus Myrcen besteht. Als Verunreinigung findet man kleine Mengen Carbonyl-Verbindungen (Absorptionen bei 1630 und 1645  $\text{cm}^{-1}$ ). In erster Linie dürfte man wohl auf Campher schliessen können, der in den folgenden Fraktionen reichlich enthalten ist, aber die Absorption bei 2730  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf das Vorkommen eines Aldehyds.

Chromatogramm P

Nr.	Fraktion mg	Eigenschaften	Bestandteile
P <sub>1</sub>	50	Camphengeruch	Myrcen, Camphen
P <sub>2</sub>	50	Stechender Geruch	Myrcen
P <sub>3</sub>	50	»	»
P <sub>4</sub>	50	»	»
P <sub>5</sub>	50	»	»
P <sub>6</sub>	50	»	»
P <sub>7</sub>	50	»	»
P <sub>8</sub>	50	»	»
P <sub>9</sub>	50	»	»
P <sub>10</sub>	50	»	»
P <sub>11</sub>	150	»	»
P <sub>12</sub>	50	»	d-Campher
P <sub>13</sub>	50	»	»
P <sub>14</sub>	50	»	»
P <sub>15</sub>	100	»	»
P <sub>16</sub>	100	»	»
P <sub>17</sub>	100	»	»
P <sub>18</sub>	100	»	»
P <sub>19</sub>	100	Camphergeruch	»
P <sub>20</sub>	100	»	d-Campher, Myrcen
P <sub>21</sub>	100	»	»
P <sub>22</sub>	100	»	»
P <sub>23</sub>	100	»	»
P <sub>24</sub>	100	Methanolgeruch	»

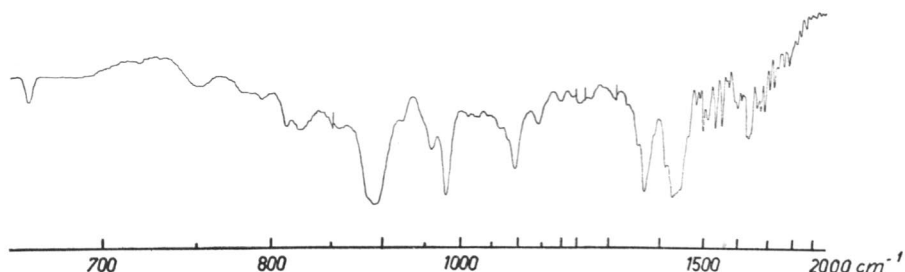


Abb. 30. UR-Spektrum des aus Fraktion  $P_6$  von Chromatogramm P gewonnenen Myrcens. Schichtdicke 0.025 mm.

Die vereinigte Destillationsfraktion (3 h + 4 h) wurde an Kieselsäuregel nach dem sog. Verteilungsverfahren chromatographiert. Ein 35 cm langes Rohr von 0.25 cm Innendurchmesser wurde in kleinen Portionen mit Kieselsäuregel (Merck, Kieselgel, feingepulvert, für Verteilungschromatographie) gefüllt, und 2.2 g der zu untersuchenden Fraktion ohne vorheriges Lösen in das Rohr gegossen. Nachdem die Substanz allmählich vollständig von dem Kieselsäuregel aufgesogen war, wurde zum Entwickeln des Chromatogramms chromatographisch gereinigtes Methanol in die Säule gegeben. Nach etwa 6 Stunden trat Substanz im Filtrat auf, von dem jedesmal 10–12 Tropfen in einer kleinen Röhre aufgefangen und die so gewonnenen Fraktionen (Chromatogramm P) mit Hilfe der UR-Spektren weiter untersucht wurden.

Es wurde gefunden, dass sich das Myrcen in den ersten Fraktionen angereichert hatte; in der ersten Fraktion waren jedoch auch sehr geringe Mengen Camphen vorhanden. In den mittleren Fraktionen liegt das Myrcen rein vor. Aus Fraktion  $P_6$  wurde das UR-Spektrum einer 0.025 mm dicken Flüssigkeitsschicht aufgenommen (Abb. 30), das die Messung der Lage der kräftigen Absorptionen der  $>C=CH-$  und  $=CH_2$ -Gruppen des Myrcens erlaubte. Diese wurden bei etwa  $900\text{ cm}^{-1}$  vorgefunden. Die UR-Spektren zeigten gleichfalls, dass die Fraktionen  $P_2 - P_{12}$  aus Myrcen bestehen, während die letzten

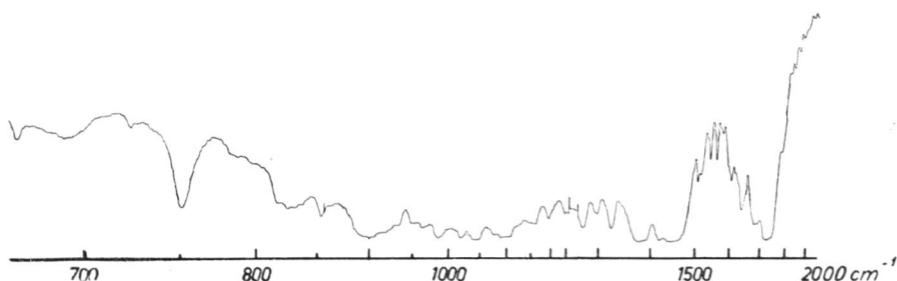


Abb. 31. UR-Spektrum der Fraktion  $P_{23}$  von Chromatogramm P. d-Campher verunreinigt mit kleinen Mengen von Myrcen. Schichtdicke 0.11 mm.

Fraktionen auch ziemlich reichlich d-Campher enthalten. Abb. 31 zeigt das UR-Spektrum der Fraktion P<sub>23</sub>, in dem man bei 1745 cm<sup>-1</sup> u.a. die starke Carbonylabsorption des d-Camphers erkennt.

*Fraktion II.* — Die durch einmalige Destillation gewonnene Fraktion II wurde mit Hilfe des in Abb. 17 dargestellten Sublimationsapparats erneut destilliert. 200 mg des rohen d-Camphers wurde in vorher beschriebener Weise durch Chromatographieren an 250 g Aluminiumoxyd gereinigt (Chromatogramm R).

Chromatogramm R

Fraktion	Eluent	Volumen in ml	Rückstand mg
R <sub>1</sub>	Petroläther	100	1.0
R <sub>2</sub>	»	10	25.2
R <sub>3</sub>	»	10	41.7
R <sub>4</sub>	»	10	21.0
R <sub>5</sub>	»	10	8.3
R <sub>6</sub>	»	10	36.6

Der so gewonnene d-Campher schmolz bei 178—179°. Semicarbazon, Schmp. 246—247°.

## X. Besprechung der Ergebnisse

Die Bildung der ätherischen Öle in der Pflanze kann hauptsächlich von drei Seiten her untersucht werden.

*Erstens* kann man im Mikroskop die Stätten des Ölvorkommens in der Pflanze untersuchen und die Veränderungen verfolgen, die sich in diesen abspielen.

Das Vorkommen von ölführenden Geweben und ihre Lokalisation in der Pflanze sind schon längst bekannt gewesen. Durch mikroskopische Untersuchung konnte gefunden werden, dass bei manchen Pflanzen das Öl in besonderen Ölbehältern, bei anderen wieder in besonderen Sekretzellen vorkommt, während es schliesslich auch Fälle gibt, wo das Öl seinen Sitz ganz einfach in den gewöhnlichen Parenchymzellen neben dem übrigen Zellinhalt hat. Die Lokalisation der sekretführenden Gebilde ist sehr verschieden, indem man ihnen einmal im inneren Zellgewebe der Pflanzen, dann wieder in Form von sog. Drüsenhaaren an ihrer Oberfläche begegnet.

Viele Forscher haben den Versuch unternommen, auf anatomischem Wege tiefer in die mit der Bildung der ätherischen Öle verknüpften Probleme einzudringen. Diese einseitige Forschungsrichtung führte aber nur zu den wider-

sprechenden Auffassungen von der Bildungsstätte der ätherischen Öle in den Pflanzen, die um die Jahrhundertwende vorherrschend waren, als TSCHIRCH seine allgemeine Theorie von der Bildung der ätherischen Öle in einer resinogenen Schicht der Sekretbehälter auch auf die Ausscheidungen der Sekretzellen erstreckte. TSCHIRCH begründete dies teilweise auf Untersuchungen an *Acorus calamus*. Seine allgemeine Theorie von der resinogenen Schicht ist, trotzdem sie auch viele Anhänger gefunden hat, in mehreren Beziehungen kritisiert worden, und es sind in der nachfolgenden Zeit nicht wenig schwerwiegende Beweise dafür vorgebracht worden, dass die Bildung des ätherischen Öls in Wirklichkeit direkt im Protoplasma der Pflanzen stattfindet.

In der vorliegenden Untersuchung ist aber zur Kenntnis der Bildung der ätherischen Öle wieder einmal auf den Kalmus zurückgegriffen worden, und nun konnte festgestellt werden, dass jedenfalls in den Zellen dieser Pflanze keine resinogene Schicht vorkommt.

*Zweitens* ist es möglich, dem Problem der Ölbildung näher zu kommen, indem man den Ölgehalt in den verschiedenen Teilen der Pflanze und dessen verschieden bedingten Schwankungen untersucht. Dabei hat man aber zu berücksichtigen, dass selbst nicht einmal alle heute gebräuchlichen Bestimmungsverfahren exakt übereinstimmende Werte liefern, um von den älteren gar nicht zu reden.

In vorliegender Untersuchung wurden die Bestimmungen des Ölgehalts durchgehends nach dem bekannten Mikrodestillationsverfahren von MORITZ—KARMA ausgeführt, das sich als genau erwiesen hat, und das hier noch weiter ausgebaut wurde. Durch Heranziehung im voraus ermittelter und hier zum erstenmal wiedergegebener Korrektionskurven wurde eine grössere Genauigkeit der Bestimmungen auch in solchen Fällen erzielt, wo man gezwungen war, mit relativ warmem Kühlwasser zu arbeiten, wie etwa zur Sommerzeit, wenn die bei der Destillation entstehenden Öl- und Xylolverluste zu unmässigen Beträgen ansteigen. Dadurch liessen sich auch die in den verschiedenen Teilen der Pflanze stattfindenden Veränderungen des Ölgehalts einwandfrei nachweisen.

Auf Grund dieser Veränderungen war zu schliessen, dass sich ätherisches Öl bei *Acorus calamus* am reichlichsten in den jungen, sich noch entwickelnden Teilen der Pflanze bildet. Besonders in den jungen Blattknospen sind Ölzellen reichlich vorhanden. Während des Streckungswachstums sinkt der Ölgehalt und die Anzahl der Ölzellen bleibt unverändert. Höhere Temperatur wirkt wahrscheinlich fördernd auf die Ölbildung, denn auch in ausgewachsenen Pflanzenteilen konnte eine Erhöhung des Ölgehalts in der wärmsten Zeit des Sommers beobachtet werden.

*Drittens* kann man die chemische Zusammensetzung des ätherischen Öls und die in ihr unter verschiedenen Bedingungen stattfindenden Schwankungen

untersuchen. Dabei ist erstens zu berücksichtigen, dass das mittels der Wasserdampfdestillation gewonnene Öl seiner Zusammensetzung nach nicht ganz dasselbe ist wie das Öl in der Ölzelle. In dem in der Ölzelle eingeschlossenen Öl können nämlich Harze oder sonstige nichtflüchtige Stoffe in gelöster Form vorkommen, und anderseits kann es geringe Mengen ätherisches Öl auch anderwärts in der Pflanze geben, oder es können Bestandteile desselben gerade während des Destillationsvorgangs gebildet werden.

Trotzdem sind hin und wieder verschiedene auf chemische Analysen begründete Hypothesen aufgestellt worden über den biogenetischen Ursprung der Bestandteile der ätherischen Öle. Jedoch muss selbst im Falle eines Öls mit gut bekannten Bestandteilen zu diesen Hypothesen mit Vorsicht Stellung genommen werden, denn die Wege der Terpensynthese in der lebenden Pflanze sind in mehrerer Hinsicht schwierig verfolgbar. Überdies kann angenommen werden, dass auch dieser biochemische Prozess, zumal hinsichtlich seiner Einzelheiten, höchst individueller Natur ist.

Schon der einwandfreie Nachweis der Terpene selbst als Bestandteil der ätherischen Öle ist dermassen schwierig, dass wir überhaupt nicht überzeugt sein können, dass alle Bestandteile des Öls bekannt bzw. richtig identifiziert sind, was ja vom Standpunkt ihrer biogenetischen Erforschung von grundlegender Bedeutung wäre. Das Kalmusöl gehört schon von jeher zu den am besten bekannten ätherischen Ölen, und dennoch hat es sich bei meinen Untersuchungen gezeigt, dass in den niederen Fraktionen dieses Öls neben früher bekannten Stoffen auch noch *Myrcen* zu finden ist. Zugleich hat meine Untersuchung gezeigt, dass das Kalmusöl nicht alle diejenigen Bestandteile enthält, die aus ihm verschiedenerseits angegeben worden sind. In meiner Untersuchung habe ich eine chromatographische Weiteraufteilung an die fraktionierte Destillation des Öls angeschlossen. Mit Hilfe der so erhaltenen Fraktionen, aus denen systematisch UR-Spektren dargestellt wurden, liessen sich die niedrigsiedenden Fraktionen des Öls so durchsuchen, dass sämtliche, Spuren Mengen ausgenommen, in ihnen enthaltenen Bestandteile tatsächlich erfasst worden sind. Meine Untersuchung liefert demnach einen festen, konkreten Grund für das Studium der Biogenese der Bestandteile des Kalmusöls.

## XI. Zusammenfassung

Vorliegende Untersuchung befasst sich mit dem Kalmus, *Acorus calamus* L., und dem in dieser Pflanze enthaltenen ätherischen Öl, das hier von mehreren Standpunkten aus einer Betrachtung unterzogen wird.

1. Die Pflanze wurde anatomisch untersucht und dabei zu erst dem Verlauf der Leitbündel in der Pflanze, und zwar vorwiegend an den Verzweigungs-

stellen des Wurzelstocks sowie an den Verbindungsstellen von Rhizom und Wurzel sowie von Rhizom und Blatt nähere Beachtung geschenkt und diese Verhältnisse eingehend geklärt.

2. Durch anatomische Untersuchung wurde weiter die Natur der Ölzellen unter teilweiser Anwendung derselben Reagenzien geklärt, deren sich TSCHIRCH bediente, als er um die Jahrhundertwende auch den Kalmus in seine Theorie von der Zellwand als Bildungsstätte des ätherischen Öls einbezog. Dabei konnte festgestellt werden, dass diese Theorie von der Ölbildung in der sog. resinogenen Schicht wenigstens in bezug auf den Kalmus nicht stimmt.

3. Es wurde festgestellt, dass nur die Blattspitze und die Blattbasis auf verhältnismässig kurzer Strecke Ölzellen enthalten, während der ganze mittlere Abschnitt des Blattes ihrer entbehrt.

4. Die Veränderungen des Ölgehalts beim Kalmus wurden erstens durch Zählung der Ölzellen in verschiedenen Teilen der Pflanze untersucht und die Ergebnisse durch Bestimmung des Ölgehalts nach dem Mikrodestillationsverfahren von MORITZ—KARMA bestätigt. So vorgehend konnte gefunden werden, dass der Ölgehalt stets in den jungen Teilen der Pflanze grösser ist als in den entsprechenden älteren.

5. Die allgemeinen Theorien der Ölbildung wurden auf breiterer Basis erörtert, wobei gefunden wurde, dass man sich die Bildung des ätherischen Öls auf drei Phasen verteilt denken kann, und zwar auf die primäre, die sich in dem in beginnender Entwicklung befindlichen Pflanzenteil abspielt, die sekundäre, die im vollentwickelten Pflanzenteil stattfindet, sowie die postmortale Ölbildung, die nach dem Welken und Vertrocknen des Pflanzenteils erfolgt.

6. In den Blättern der Pflanze konnte nachgewiesen werden, dass die primäre Ölbildung mit der Phase der Zellteilung verknüpft ist, wogegen während des Streckungswachstums der Zellen keine primäre Ölbildung wahrgenommen werden kann.

7. Durch Verfolgen der Veränderungen im Ölgehalt im Laufe der Vegetationsperiode konnte gezeigt werden, dass ätherisches Öl in vollgebildeten Pflanzenteilen am reichlichsten in Verbindung mit einem regen Stoffwechsel gebildet wird. Der Ölgehalt steigt demnach in allen Teilen der Pflanze allmählich im Laufe des Vor- und Hochsommers und sinkt dann wieder allmählich gegen den Herbst. Diese sekundäre Ölbildung vollzieht sich jedoch beim Kalmus so träge, dass die Unterschiede erst nach mehreren Tagen messbare Grösse erreichen.

8. Der Ölgehalt des Rhizoms erwies sich beim Kalmus in grossen Zügen als dem Polyploidiegrad der Pflanzen direkt proportional.

9. Postmortale Ölbildung wurde beim Kalmus nicht wahrgenommen.

10. Das zur Bestimmung des ätherischen Öls benutzte Mikrodestillationsverfahren von MORITZ—KARMA, das sich für Pharmakopözwecke als beson-

ders geeignet erwiesen hat, wurde eingehend geprüft und dabei festgestellt, dass u.a. die Temperatur des Kühlwassers ausschlaggebend die Ergebnisse beeinflussen kann. Darum wurden genaue Kurven ausgearbeitet, aus denen sich sowohl der Öl- als auch der Xylolverlust unter verschiedenen Bedingungen ablesen liessen. Mit Hilfe dieser Kurven wurden die nötigen Korrekturen vorgenommen, so dass der Ölgehalt danach mindestens bis auf 1—2 % genau bestimmt werden konnte.

11. Aus einheimischem Pflanzenmaterial wurde ätherisches Öl isoliert und für dieses sowie für das käufliche Kalmusöl zunächst einige physikalische und chemische Konstanten bestimmt. Diese erwiesen, dass das finnische Kalmusöl seiner chemischen Zusammensetzung nach dem im Handel vorkommenden Kalmusöl weitgehend gleicht. Ebenso wurde gefunden, dass zwischen dem Öl der Blattbasen und Blattspitzen und dem des Rhizoms kein grösserer Unterschied besteht.

12. Die chemische Zusammensetzung sowohl des aus Rhizomen der einheimischen Pflanze isolierten Öls als auch des käuflichen Kalmusöls wurde näher untersucht und ihre grosse Ähnlichkeit auch auf diese Weise weiterhin bestätigt. Die Isolierung erfolgte chromatographisch nach Verfahren, die neuerdings auch auf die ätherischen Öle angewendet worden sind, und die Identifizierung der Bestandteile geschah vorwiegend mit Hilfe der UR-Spektren. Dabei wurde gefunden, dass das Kalmusöl zum überwiegenden Teil aus verschiedenen Sesquiterpenen zusammengesetzt ist, woneben im Öl auch verschiedene Sauerstoffverbindungen sowie kleine Mengen niederer Terpene vorkommen. Die letztgenannten Bestandteile wurden isoliert und jeder für sich identifiziert. Ebenso wurden die niedriger siedenden Bestandteile Fraktion für Fraktion durchgegangen, indem sie chromatographiert und aus den Chromatogrammfraktionen UR-Spektren gemacht wurden. Aus diesen konnte festgestellt werden, dass im niedrig siedenden Teil des Öls nicht andere Bestandteile, als die hier zum Vorschein gekommenen, enthalten waren. Zum erstenmal wurde hier im Kalmusöl unter den niederen Terpenen auch Myrcen angetroffen. Von den Sauerstoffverbindungen wurden Campher und Calameon völlig rein isoliert. Das UR-Spektrum des letzteren wird hier zum erstenmal mitgeteilt. Auch die Gegenwart einiger anderen im Kalmusöl schon früher nachgewiesenen Bestandteile konnte mit Hilfe der UR-Spektren bestätigt werden, doch wurde auf ihre endgültige Reinigung in diesem Zusammenhang verzichtet. Die Sesquiterpene wurden nicht eingehender analysiert, weil dieser Teil des Kalmusöls bereits vor einigen Jahren eine eingehende Klärung gefunden hat. Von den Sesquiterpenen wurde nur das Calaren rein isoliert und mit Hilfe des UR-Spektrums identifiziert.

## LITERATURVERZEICHNIS

- ABDULMENEV, M. A., 1945: Active principle of *Asarum europaeum* L. leaves. — *Far-matsiya* 8, 39—42.
- ADAMS, M., 1922: The occurrence of essential oils in desert plants. — *Am. Perf. Ess. Oil Rev.* 17, 348—353.
- AHLGRIMM, E. D., 1956: Beiträge zur Frage der Biogenese sekundärer Stoffwechselprodukte dargestellt an *Mentha piperita* L. und *Fagopyrum*arten. — *Planta* 47, 255—298.
- VAN ALPHEN, J., 1927: Asarylaldehyde. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 46, 195—199.
- ASAHINA, Y., 1906: Über das japanische Kalmusöl. — *Dtsch. Apoth. Ztg.* 21, 987.
- & IMAI, E., 1915: Sur le sesquiterpene l'essence de *Calamus* du Japan. — *J. Pharm. Chim.*, (VII) 11, 299—300.
- TSUKAMOTO, T., 1926: Essential oil of *Daucus carota*. II. — *J. Pharm. Soc. Japan* 538, 97—99.
- ATWATER, N. W. & REID, E. B., 1953: On the nature of  $\beta$ -caryophyllene. — *Chem. Ind.*, p. 688.
- AUDUS, L. J. & CHEETHAM, A. H., 1940: Investigation of the significance of ethereal oils in regulating leaf temperatures and transpiration rates. — *Ann. Bot. (N.S.)* 4, 465—483.
- BARTON, D. H. R., BRUUN, T. & LINDSEY, A. S., 1952: The constitution of caryophyllene. — *Chem. Ind.*, p. 691—692.
- DE BARY, A., 1877: Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne. Leipzig.
- BAUER, K. H., 1939: Über die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Pfefferminzöles von der vegetativen Entwicklung und von der Sorte. — *Pharm. Zentr.* 80, 353—356.
- & POHLOUDEK, L. R., 1942: Vergleichende Studie über die Bestimmung des ätherischen Öles in Heil- und Gewürzpflanzen. — *Pharm. Ind.* 9, 181—188.
- — — 1943: Beiträge zur Bestimmung des ätherischen Öles in pflanzlichem Material. — *Pharm. Zentr.* 84, 221—225.
- BAUERMEISTER, I. & HAGENSTRÖM, O. N., 1955: Der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Wertbestimmung von Drogen mit ätherischem Öl. — *Dtsch. Apoth. Ztg.* 95, 960—961.
- BECKER, R., 1931: Der Bau und die Entwicklungsgeschichte der Ölzellen und ihres Inhalts, vornehmlich bei *Peperomia*. — *Bot. Arch.* 33, 48—79.
- BECKSTROEM, R., 1902: Über die Bestandteile und Wertbestimmung des Kalmusöles. — *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 12, 257—266.



- BEDAUX, F. C., 1952: Experimentael onderzoek naar de variabiliteit van de stomataindex en een index voor Labiaten-klieren van *Teucrium chamaedrys*. I. De invloed van de belichtingsduur en de lichtqualität. — Pharm. Weekbl. 87, 652—656.
- BEHRENS, J., 1886: Über einige ätherisches Öl sezernierende Hautdrüsen. — Ber. Dtsch. Bot. Ges. 4, 400—404.
- BELLAMY, L. J., 1954: The infra-red spectra of complex molecules. London.
- BERRY, P. A., MCBETH, A. & SWANSON, T. B., 1937: The carbonyl constituents of Eucalyptus oils. II. The seasonal variation of Eucalyptus cneorifolia oil. — J. Chem. Soc., p. 1443—1447.
- BERT, L., 1941: Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des essences allyliques et propényliques. — Compt. Rend. Acad. Sci. 213, 873—874.
- BERTHOLD, W., 1886: Studien über Protoplasmamechanik. Leipzig.
- BIERMANN, R., 1896: Bau und Entwicklung der Früchte von *Citrus vulgaris*. — Diss., Bern.
- 1898: Über Bau und Entwicklung der Öl-Zellen und die Ölbildung in ihnen. — Arch. Pharm. 236, 74—80.
- BODE, H. R., 1940: Der Einfluss des Lichtklimas auf die Eigenschaften der Droge bei der Gartensalbei (*Salvia officinalis* L.). — Heil- u. Gewürz-Pfl. 19, 33—39.
- BODI, ANNA, 1943: Adatok a hazai illóolajtartalmú drogok értékmeghatározásához. — Ber. Ungar. Pharm. Ges. 19, 515—520.
- BÖHME, H., 1940: Zur Konstitution des Calameons. — Arch. Pharm. 278, 1—7.
- BOSHART, K., 1942 a: Über Anbau und Düngung aromatischer Pflanzen. — Heil- u. Gewürz-Pfl. 21, 68—91.
- 1942 b: Über einen mehrjährigen Anbauversuch mit einigen Arznei- und Gewürzpflanzen in verschiedenen Gegenden Deutschlands. — Heil- u. Gewürz-Pfl. 21, 112—120.
- BOURNOT, K., 1953: Zur Methodik der quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen bei kleiner Einwaage. — Die Pharmazie 8, 174—175.
- BRAUN, W., 1939: Untersuchungen über den Einfluss langweiliger UV-Strahlen auf die Inhaltsstoffe verschiedener Arzneipflanzen. — Beitr. Biol. Pfl. 26, 331—400.
- BRIESKORN, C. H., 1948: Die biogenetische Entstehung der ätherischen Öle. — Die Pharmazie 3, 459—463.
- BRISSEMORET, A. & COMBES, R., 1906: Beitrag zur pharmakologischen Untersuchung einiger Asaronpflanzen. — Bull. Sci. Pharmacol. 13, 368—378. (Ref. Chem. Zentr. 78 I, 130 (1907).)
- BRUCKNER, V. & SZEKI, T., 1932: Über die Zusammensetzung des Haselwurzelöles. — J. Prakt. Chem. 134 (N.R.), 107—140.
- BRÜCKNER, K., 1953: Untersuchungen an *Mentha piperita* (Sorte Mitcham-Pfefferminze) über den Gehalt an ätherischem Öl, über Ertrag, Düngung und Transpiration. — Die Pharmazie 8, 69—78.
- BRÜGEL, W., 1954: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Darmstadt.
- BRUNS-RUNGE, GERDA, 1948: *Ocimum canum* Sims., *Kampferbasilicum*. — Die Pharmazie 3, 262—272; 315—324.
- BURLAGE, H. M. & LYNN, E. V., 1927: Examination of *Asarum caudatum*. — J. Am. Pharm. Ass. 16, 407—411.
- CARSON, N. A., 1954: Volatile oil in spices. — J. Ass. Off. Agr. Chem. 37, 390—391.

- CHARABOT, E., 1901: Sur le rôle de la fonction chlorophyllienne dans l'évolution des composés terpéniques. — *Compt. Rend. Acad. Sci.* 132, 159—161.
- 1908: La parfum chez la plante, Paris.
- 1912: La prinzip les odorants des vegetaux. — *Enc. Sci. Paris.*
- & HÉBERT, A., 1903: Influence de la nature du milieu extérieur sur la formation et l'évolution des composés odorants chez la plante. — *Comp. Rend. Acad. Sci.* 136 1678—1680.
- 1904: a: Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens. — *Bull. Soc. Chim.* (3) 31, 402—409.
- 1904 b: Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens. — *Compt. Rend. Acad. Sci.* 138, 380—381.
- CHOTIN, A. A., 1950: Die Ansammlungen von ätherischem Öl bei Pfefferminze unter dem Einfluss des äusseren Mediums. — *Ber. Akad. Wiss. USSR* 72, 965—968. (*Ref. Pharm. Zentr.* 91, 201 (1952).)
- CHRYSLER, M. A., 1904: The development of the centralcylinder of Araceae and Liliaceae. — *Bot. Gaz.* 38, 161—184.
- CLARKE, P., 1954: The structure of humulene. — *Chem. Ind.*, p. 661—662.
- CLEVENGER, J. F., 1928: An apparatus to determination of essential oils. — *J. Am. Pharm. Ass.* 17, 345—349.
- COCKING, T. & MIDDLETON, G., 1932: The estimation of essential oils in drugs and spices. — *J. Pharm. Pharmacol.* 5, 521—528.
- 1935: An improved method for the estimation of the essential oil content of drugs. — *J. Pharm. Pharmacol.* 8, 435—442.
- CZAPEK, F., 1913—21: *Biochemie der Pflanzen*. I—III. 2. Aufl. Jena.
- DAFERT, O., KOFLER, L., MAYRHOFER, A., POLLAK, J. & WASICKY, R., 1930: Untersuchungs- und Forschungsmethoden der Pharmazie. I—II. Berlin.
- DECKENBROCK, W., 1952: Bestimmung flüchtiger Stoffe in Arzneibuchpräparaten. — *Dtsch. Apoth. Ztg.* 92, 60—61.
- DEUFEL, J., 1954: Cytologische Untersuchungen an sezernierenden Zellen. — *Naturwiss.* 41, 41—42.
- DIXON, H., 1898: Transpiration into a saturated atmosphere. On the effects of stimulative and anaesthetic gases on transpiration. — *Proc. Roy. Irish Acad.* (3) 4, 618—626; 627—635.
- DOETSCH, R., 1937: Beiträge zur Kenntnis der Bildung des ätherischen Öles. — *Diss., Zürich.*
- DUFRENOY, J., 1918: Dégénérescence grasseuse et dégénérescence essentielle. — *Compt. Rend. Biol.* 81, 920—922.
- ELLIAS, S., 1929: Zur Entwicklung der Sekretbehälter. — *Diss., Berlin.*
- ENGLER, A., 1920: Das Pflanzenreich. IV, 23, B. Araceae—Pothoidae. Leipzig.
- ESDORN, ILSE, 1949: Probleme der ätherischen Ölbildung. — *Süddtsch. Apoth. Ztg.* 89, 624.
- 1950: Untersuchungen über den ätherischen Ölgehalt welkender Pflanzen. — *Die Pharmazie* 5, 481—488.
- 1951 a: Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Faktoren auf den ätherischen Ölgehalt an absterbenden Pflanzen. — *Phytopathol. Z.* 17, 433—443.
- 1951 b: Wie bilden die Pflanzen ätherische Öle? — *Umschau Wiss. Techn.*, p. 150—154.
- 1953 a: Methodisches zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in welkenden Pflanzen. — *Die Pharmazie* 8, 79—83.

- ESDORN, ILSE, 1953 b: Anbau und Ernte ätherisches Öl liefernder Pflanzen. — Fette u. Seifen 55, 873—876.
- 1954 a: Neuere Untersuchungen zur Biogenese der ätherischen Öle. — Dtsch. Apoth. Ztg. 94, 95—97.
- 1954 b: Weitere Untersuchungen zur Biogenese der ätherischen Öle. — Planta medica 2, 192—195.
- & BRUNS-RUNGE, GERDA, 1949: Untersuchungen über den Gehalt an ätherischem Öl und Kampfer in *Ocimum canum* Sims. — Die Pharmazie 4, 70—77.
- FAWCETT, R. W. & HARRIS, J. O., 1954: The chemistry of humulene. IV—V. — J. Chem. Soc., p. 2669—2678.
- FISCHER, R., 1953: Praktikum der Pharmakognosie. Wien.
- FLÜCK, H., 1943: Über den Einfluss der Höhenlage auf den Wirkstoffgehalt von wildwachsenden Arzneipflanzen. — Pharm. Acta Helv. 18, 426—437.
- 1954: The influence of the soil on the content of active principles in medicinal plants. — J. Pharm. Pharmacol. 6 (N.R.), 153—163.
- 1955: The influence of climate on the active principles in medicinal plants. — J. Pharm. Pharmacol. 7 (N.R.), 361—383.
- & FEHLMANN, W. F., 1947: Untersuchungen über die Trocknung der officinellen Umbelliferenwurzeln. — Pharm. Acta Helv. 22, 279—305; 489—507.
- HEGNAUER, R. & HOFFMANN, F., 1949: Über die Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen insbesondere für Pharmakopöezwecke. — Festschr. Paul Casparis, p. 61—89.
- FLÜCKIGER, F. A. 1891: Pharmakognosie des Pflanzenreichs. Berlin.
- FRANCESCONI, L. & SERNAGIOTTO, F., 1911: L'essence del *Bupleurum fruticosum* Linn. — Atti Accad. Lincei Roma (V) 20, 230—233.
- FREY-WYSSLING, A., 1935: Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin.
- & BLANK, F., 1940: Über den Terpenhaushalt von *Salvia officinalis*-Keimlingen. — Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Locarno 120, 163—165.
- FUJITA, Y., 1941: Studies of the essential oils of the genus *Orthodon* (Labiatae) indigenous to East Asia. XVI. Essential oil of *Orthodon asaroniferum* Fujita. — J. Chem. Soc. Japan 62, 1014—1017. (Ref. Chem. Abstr. 41, 2776 (1947).)
- 1943 a: Studies of the essential oils of the genus *Orthodon* (Labiatae) indigenous to East Asia. XXIII. Essential oil of *Orthodon asaroniferum* Fujita cultivated in Formosa. — J. Chem. Soc. Japan 64, 356—359. (Ref. Chem. Abstr. 41, 3585 (1947).)
- 1943 b: Studies of the essential oils of the genus *Orthodon* (Labiatae) indigenous to East Asia. XXIV. Essential oil of *Orthodon asaroniferum* Fujita cultivated in Formosa. — J. Chem. Soc. Japan 64, 599—601. (Ref. Chem. Abstr. 41, 3585 (1947).)
- GAPONENKOV, T. K. & ALESHIN, S. S., 1935: Variations in the yield and composition of the essential oils of nutmeg sage in relation to meteorological conditions, time of collection and state of the material to be distilled. — J. Appl. Chem. USSR, 8, 1049—1054.
- GATTERMANN, L. & EGGERS, F., 1899: Synthese des Asarons. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 289—297.
- GERÖ, S., 1928: Über die Zusammensetzung des Asaronöles. — Riechstoffind. 3, 176—177.
- GILDEMEISTER, E. & HOFFMANN, F., 1928—31: Die ätherischen Öle. I—III. 3. Aufl. Leipzig.
- — 1956: Die ätherischen Öle. I & IV. 4. Aufl. Berlin.
- GILG, E., SCHÜRHOFF, P. N. & ELLIAS, S., 1930: Die Entwicklung der Sekretbehälter bei den Umbelliferen und Rutaceen. — Arch. Pharm. 268, 7—13.

- GIRARD, A. & SANDULESCO, G., 1936: Sur une nouvelle série de réactifs du groupe carbonyle, leur utilisation à l'extraction des substances cétoniques et à la caractérisation microchimique des aldehydes et cétones. — *Helv. Chim. Acta* 19, 1095—1107.
- GLEISBERG, W. & HARTROTT, R., 1953: Die postmortale Abnahme des Ölgehaltes im Kraut von *Thymus vulgaris*. — *Die Pharmazie* 8, 276—285.
- GLOBIN, P., 1945: The influence of wilting on the synthesis of essential oil in peppermint. — *Doklady Vsesoyuz. Akad. Selsk. Khoz. Nauk im V. I. Lenina* 10, 33—35. (Ref. Schimmel & Co, Berichte 1951, p. 173.)
- GRÄGER, J. N., 1830: *Dissertatio de Asaro Europaeo*. Göttingen.
- GRAHLE, A., 1955: Zur Lokalisation des ätherischen Öles im Spross von *Mentha piperita*. — *Die Pharmazie* 10, 494—500.
- GRAN, G., 1952: Determination of alkoxyl groups. I. Description of a modified apparatus. — *Svensk papperstidn.* 55, 255—257.
- GUENTHER, E., 1948—52: *The essential oils. I—VI*. New York.
- VON GUTTENBERG, H., 1928: Die Harzdrüsen von *Lysimachia vulgaris*. — *Planta* 5, 232—238.
- HACKFORTH-JONES, G. J., 1951: Factors affecting the quality and abundance of true Lavender. — *Soap, Perfum. Cosm.* 24, 791—794.
- HAFEZ, M. & GAMIL, A., 1952: The effect of variable vapor concentration of ethereal oils upon transpiration and water absorption. — *Bull. Torrey Bot. Club* 79, 459—470. (Ref. RUHLAND 1955—56, III, p. 469.)
- HABERLANDT, G., 1924: *Physiologische Pflanzenanatomie*. 6. Aufl. Leipzig.
- HANNIG, E., 1922: Untersuchungen über die Harzbildung in Koniferennadeln. — *Z. Bot.* 15, 385—421.
- 1930: Über den Mechanismus der Sekretausscheidung bei den Drüsenhaaren von *Pelargonium*. — *Z. Bot.* 23, 1004—1014.
- HANSTEIN, J., 1868: Über die Organe der Harz- und Schleimabsonderung in den Laubknospen. — *Bot. Ztg.* 46, 721—787.
- HARMS, H., 1941: Wertbestimmung der Drogen mit ätherischem Öl auf pharmakobotanischem Wege. — *Dtsch. Heilpfl.* 7, 15—16. (Ref. Schimmel & Co, Berichte 1941, p. 79.)
- HECHT, W., 1942: Bioklimatische Versuche zur Erforschung der Ursachen der Gehaltsschwankungen bei Arzneipflanzen. — *Heil- u. Gewürz-Pfl.* 21, 39—67.
- HIMMELBAUR, W. & KOCH, W., 1932: Über Einfluss der Höhenlage auf Ertrag und Gehalt einiger Arzneipflanzen. — *Heil- u. Gewürz-Pfl.* 14, 121—149.
- HEEGER, E. F., 1940: Sortenkundliche Untersuchungen zur Kenntnis der im Deutschen Reiche angebauten Kümmelsorten. I—III. — *Heil- u. Gewürz-Pfl.* 19, 40—55; 76—91; 108—120.
- 1942: Sortenkundliche Untersuchungen zur Kenntnis der deutschen Baldriansorten. — *Heil- u. Gewürz-pfl.* 21, 1—35.
- 1950: Die Pfefferminze, eine monographische Darstellung unter besonderer Berücksichtigung neuer Erkenntnisse auf dem Gebiete des Anbaues, der Drogen-gewinnung und der Sortenfrage. — *Diss., Leipzig*. (Ref. Schimmel & Co, Berichte 1951, p. 95.)
- & ROSENTHAL, C., 1949: Vorschläge für die Festsetzung der Wertstoffmindestgehalte deutscher Anbaudrogen im neuen Deutschen Arzneibuch (DAB 7) auf Grund kritisch-experimenteller Untersuchungen. — *Die Pharmazie* 4, 380—390.

- HEGNAUER, R., 1951: Enkele beschouwingen omtrent de physiologie van vluchtige oliën. — Pharm. Tijdschr. Belgie 28, 165—171.
- 1953: Über den Ätherisch-Öl- und Carvon-Gehalt einheimischer Münzarten. — Ber. Schweiz. Bot. Ges. 63, 90—102.
- 1954: Over invloeden van de groeiplaats op eigenschappen van geneeskrachtige planten. — Pharm. Weekbl. 89, 505—520.
- & FLÜCK, H., 1949: Versuche zur Gewinnung hochwertiger Arzneipflanzen. 2. Umwelt- oder erntebedingte Schwankungen im Karvongehalt beim Kümmel und ihre Berücksichtigung bei Selektionsversuchen auf hohen Wirkstoffgehalt. — Pharm. Acta Helv. 24, 189—196.
- & DE JONG, J. I. M., 1956: Über das ätherische Öl mitteleuropäischer *Mentha arvensis* L. — Pharm. Acta Helv. 31, 367—382.
- HEILBRONN, A., 1950: Über die ökologische Bedeutung der ätherischen Öle. — Proc. Seventh Int. Bot. Congr. Stockholm, p. 232—258.
- HELLER, A., 1904: Über die Wirkung ätherischer Öle und einiger verwandter Körper auf die Pflanzen. — Flora 93 (N.R. 68), 1—31.
- HEROUT, V. & SANTAVY, F., 1954: On terpenes. XLVIII. The constitution of  $\epsilon$ - and  $\delta$ -cadinene. — Coll. Czech. Chem. Comm. 19, 118—123.
- STREIBL, M., MLEZIVA, J. & SORM, F., 1949: On terpenes. XIV. On the identity of humulene and  $\alpha$ -caryophyllene. — Coll. Czech. Chem. Comm. 14, 716—722.
- HOCKING, G. M. & EDWARDS, L. D., 1943: The utility of determination of numbers and dimensions of glandular scales in *Mentha* species. I. — J. Am. Pharm. Ass. 32, 225—231.
- HÖHLKE, F., 1902: Über die Harzbehälter und Harzbildung bei den Polypodiaceen und einigen Phanerogamen. — Beih. Bot. Zentr. 11, 8—45.
- HOLUBEK, J. & BRYM, J., 1956: Über Schwankungen im Gehalt an ätherischem Öl und Citral bei *Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Balbis, *Dracocephalum moldavica* L. und *Perilla ocymoides* L. im Laufe der Vegetation. — Die Pharmazie 11, 598—604.
- & KROULIK, B., 1957: Die Verteilung des ätherischen Öls und des Citrals in *Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Balbis und der Einfluss verschiedener Trocknungsarten auf den Gehalt dieser Stoffe in der Droge. — Die Pharmazie 12, 52—53.
- HOOD, S., 1917: Factors causing variation in the yield of camphor in the Florida camphor tree. — J. Ind. Eng. Chem. 9, 552—554.
- HORKHEIMER, P., 1935: Die Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen. — Pharm. Ztg. 80, 148—149.
- JANSONIUS, H. H., 1927: De slijm- en oliezellen in het hout der Lauraceae. — Pharm. Weekbl. 64, 1053—1055.
- DE JONG, W. K., 1911: Quelques observations sur les plantes à huiles essentielles et sur leurs essences. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 30, 211—215.
- JUD, L., 1940: Untersuchungen über die Trocknung von Labiatendrogen. — Ber. Schweiz. Bot. Ges. 50, 19—98.
- JÜSSEN, F. J., 1929: Die Haploidgeneration der Aracéen und ihre Verwertung für das System. — Bot. Jahrb. 62, 155—283.
- KAISER, H. & HASENMAIER, G., 1956: Bedingungen für die Bildung des ätherischen Öls und des Azulens bei Wasserdampfdestillation von Kamillen. — Sci. Pharm. 24, 155—171.
- & LANG, W., 1951: Über die Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen. — Dtsch. Apoth. Ztg. 91, 163—166.

- KALITZKI, M., 1954: Untersuchungen über Veränderungen in der Zusammensetzung des ätherischen Öls von *Mentha piperita* L. und *Anethum graveolens* L., mit besonderer Berücksichtigung des Welkevorganges. I—II. — *Die Pharmazie* 9, 61—82; 155—166.
- KARMA, H. (BÄRLUND, H.), 1939 a: Einige Beobachtungen über die Leitbündel von *Rhizoma calami*. — *Suom. Apt. Yhd. Aik.* 28, 223—247.
- 1939 b: *Rhizoma calamin johtojänteiden rakenne*. — *Suom. Apt. Yhd. Aik.* 28, 323—334.
- 1948: Rohdosten haihtuvan öljyn määräämisestä. — *MDS* 38, 13—29.
- 1949 a: Kvantitativ bestämning av flyktig olja i växtdroger. — *Farmaceuten*, sep. p. 2—11.
- 1949 b: Mikrotislaus farmakognosian laboratorion tutkimusmenetelmänä. — *MDS* 39, 15—25.
- 1952: Om betydelsen av kvantitativ bestämning av flyktig olja i aromatiska droger. — *Medd. Norsk. Farm. Selsk.* 14, 57—64; 69—81.
- & VITIVUORI, ELSA, 1950: Timjamin haihtuvan öljyn pitoisuudesta. — *Semina* 36, 167—173; 183—189.
- KELKAR, N. C. & RAO, B. S., 1934: Essential oil from the rhizomes of *Acorus calamus* Linn. — *J. Ind. Inst. Sci. (A)* 17, 25—31.
- KIMURA, Y., 1926: Über das ätherische Öl von *Acorus gramineus* Soland. — *J. Pharm. Soc. Japan* 531, 380. (Ref. *Wehmer* 1929, I, p. 137; *Chem. Zentr.* 97 II, 1289 (1926).)
- KLEIN, G., 1931—33: *Handbuch der Pflanzenanalyse*. I—III. Wien.
- KLUG, J., 1926: Über die Sekretdrüsen bei den Labiaten und Kompositen. — *Diss., Frankfurt a.M.*
- KOCH, K., 1939: Über die Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen. — *Dtsch. Apoth. Ztg.* 54, 310—313.
- KOCH, L., 1901—08: *Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver*. I—IV. Leipzig.
- KOELLE, G., 1952: Untersuchungen über die Drüsenschuppen des Majoran (*Majorana hortensis*) und ihre Beeinflussung durch Düngung, Wassermangel und Beschattung. — *Diss., Karlsruhe*.
- 1953 a: Untersuchungen über die Drüsenschuppen des Blatt-Majoran und ihre Beeinflussung durch Düngung, Wassermangel und Beschattung. — *Die Pharmazie* 8, 426—435.
- 1953 b: Untersuchungen über Drüsenschuppen und ätherischen Ölgehalt von tetraploidem Blattmajoran, *Majorana hortensis* Moench. — *Die Pharmazie* 8, 525—527.
- KOFLER, L., 1918: *Asarum europaeum*. Ein Beitrag zur Kenntnis des Rhizoms. — *Pharm. Zentr.* 59, 281—283.
- 1935: Weitere Untersuchungen über die Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen und Pflanzenmaterial. — *Pharm. Monatsh.* 16, 209—212.
- 1936: Über die Zunahme des ätherischen Öles beim Kümmel und Fenchel während des Lagerns. — *Pharm. Ztg.* 81, 931.
- 1937: Über Latschenkieferöl. I. Menge und Verteilung in der Pflanze und Gewinnung. — *Arch. Pharm.* 275, 621—630.
- & KRÄMER, F., 1931: Über den Einfluss der Zerkleinerung der Drogen bei Bestimmung der ätherischen Öle. — *Arch. Pharm.* 269, 416—422.
- KUHN, A., 1934: Schnellmethode zur Bestimmung ätherischer Öle in Drogen und Pflanzen. — *Pharm. Z.* 79, 99.

- KURBATOW, A., 1873: Kurze Mitteilung über den Azulengehalt des Kalmusöls. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6, 1210.
- 1874: Über einige ätherische Öle. 2. Calmusöl. — Liebig's Ann. 173, 4—5.
- LANG, W., 1952: Neue Apparaturen zur Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen. — Die Pharmazie 7, 144—149.
- LANGSTON, R. & LEOPOLD, A. C., 1954: Photoperiodic responses of peppermint. — Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 63, 347—352.
- LEEMANN, A., 1927: Contribution à l'étude de l'Asarum europaeum. I. Diss., Genève.
- 1928: Das Problem der Sekretzellen. — Planta 6, 216—233.
- LEHMANN, C., 1925: Studien über den Bau und die Entwicklungsgeschichte von Ölzellen. — Planta 1, 343—373.
- LEIMBACH, R. & BOURNOT, K., 1951: Die ätherischen Öle. 2. Aufl. Halle.
- LEMLI, J. A. J. M., 1955: De ontwikkeling van de klierhaaren en de vluchtige olie-vorming bij *Mentha piperita* L. — Pharm. Weekbl. 90, 777—782.
- LEWITSKY, G., 1913: Die Chondriosomen als Sekretbildner bei den Pilzen. — Ber. Dtsch. Bot. Ges. 31, 517—528.
- LITTLEJOHN, W. R., 1950: Essential oil and terpene chemistry — some unsolved problems. — Perf. Ess. Oil. Rec. 41, 281—285.
- LUBIMENKO, M. V. & NOVIKOV, M. M., 1914: Sur la formation d'huile essentielle chez l'*Ocimum Basilicum* L. aux différentes intensités lumineuses. — Bull. Appl. Bot. 7, 720—727.
- LUTZ, G., 1895: Über die obliquo-schizogenen Sekretbehälter der Myrtaceen. — Bot. Zentr. 64, 145—153.
- LUYENDIJK, E. N., 1954: Über die Bildung des ätherischen Öles in den Früchten von *Anethum graveolens*. — Naturwiss. 41, 363—364.
- MCKERN, H. H. G. & SMITH-WHITE, S., 1949: An improved distillation apparatus for the determination of the essential oil content of plant material. — Perf. Rec. 40, 20—22.
- McNAIR, I. B., 1932: Some properties of plant substances in relation to climate of habitat-volatile oils, saponins, cyanogenetic glycosides and carbohydrates. — Am. J. Bot. 19, 168—193.
- MADAUS, G. & SCHINDLER, H., 1938: Untersuchungen über die Gehaltsschwankungen einiger Arzneipflanzen im Verlaufe der Vegetationsperiode. — Arch. Pharm. 276, 280—290.
- MALOWAN, S., 1932: Über die Bildung der ätherischen Öle in den Pflanzen. — Dtsch. Parfümerieztg. 18, 1—2; 21—22.
- MATTHIAS, W., 1953: Halbmikromethode zur Serienbestimmung von ätherischem Öl, Estermenthol, Menthol und Menthon. — Der Züchter 23, 161—167.
- MAZURKIEWICZ, W., 1913: Über die Verteilung des ätherischen Öles im Blütenparenchym und über seine Lokalisation im Zellplasma. — Z. Allg. Österr. Apoth. Ver. 51, 241—281.
- MEEK, O. H. & SALVIN, F. G., 1937: Notes of the determination of volatile oil in drugs. — Pharm. J. 85, 194—195.
- MESNARD, E., 1896: Sur l'action combinée de la lumière et de l'eau dans le dégagement du parfum des plantes. — Compt. Rend. Acad. Sci. 122, 491—493.
- MEYER, A., 1920: Morphologische und physiologische Analyse der Zelle der Pflanzen und Tiere. I. Jena.
- MIKHALOV, M., 1929: Accumulation of essential oil in the leaves of peppermint. — Maslabinovo Zhirevo Delo, p. 63—66. (Ref. Chim. Ind. 23, 1225 (1930); Chem. Abstr. 25, 4086 (1931).)

- MILLER, E. R., 1902: Über das ätherische Öl von *Asarum arifolium*. — Arch. Pharm. 240, 371—385.
- MOENICKE, A., 1924: Zur Frage der Harzbildung bei Umbelliferen-, Compositen- und Araliaceenwurzeln. — Bot. Arch. 5, 91—109.
- MOREAU, F., 1915: La division des mitochondries et ses rapports avec les phénomènes de sécrétion. — Compt. Rend. Soc. Biol. 78, 143—144.
- MORITZ, O., 1938: Über die Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in Drogen. — Arch. Pharm. 276, 368—388.
- 1940: Grundlagen und Praxis der Wertbestimmung aromatischer Drogen. — Dtsch. Apoth. Ztg. 55, 507—509.
- 1941: Kritische Untersuchungen mit der Brombenzolzsmethode zur Wertbestimmung aromatischer Drogen. — Dtsch. Apoth. Ztg. 56, 379—381.
- 1956: Die niederen Terpene (ätherische Öle und Harze allgemein). — K. PAECH, & M. V. TRACEY: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse III, p. 1—42. Berlin — Göttingen — Heidelberg 1956.
- MÜCKE, M., 1908: Über den Bau und die Entwicklung der Früchte und über die Herkunft von *Acorus calamus* L. — Bot. Ztg. 66, 1—23.
- MÜLLER, A., 1951: Die physiologischen und pharmakologischen Wirkungen der ätherischen Öle, Riechstoffe und verwandten Produkte. Heidelberg.
- 1952: Internationaler Kodex der ätherischen Öle. Heidelberg.
- MÜLLER, K., 1939: Untersuchungen über die Ölkörper der Lebermoose. — Ber. Dtsch. Bot. Ges. 57, 326—370.
- MÜLLER, R., 1905: Zur Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Ölbehälter. — Ber. Dtsch. Bot. Ges. 23, 292—297.
- NAVES, R. Y., 1946: Etudes sur les matières végétales volatiles. XL. Sur les constituants sesquiterpéniques de l'essence de petit-grain bigaradier. — Helv. Chim. Acta 29, 1084—1094.
- NICOL, H., 1932: Essential oils and heat absorption. — Biochem. J. 26, 658—665.
- NYLOV, V. I., WILLIAMS, W. W. & MICHELSON, L. A., 1929: La transformation des huiles essentielles dans les plantes. — Parf. Moderne 22, 567—569.
- OPIENT, I., 1930: Die Untersuchung der wirksamen Substanzen von *Asarum europaeum* vom gerichtlich-medizinisch-chemischen Standpunkt aus. — Pharm. Monatsh. 11, 173—176.
- VAN OS, F. H. L., 1952: Het vluchtige oljehalte in verwelkende kruiden. — Pharm. Weekbl. 87, 695—698.
- OSSOWSKY, A., 1927: Studja nad powstawaniem olejkow, zuwic i balzamow. — Roczniki Farmacji 5, 1—65.
- PAECH, K., 1950: Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe. Berlin.
- 1952: Die Differenzierung der Ölzellen und die Bildung des ätherischen Öls bei *Asarum europaeum*. — Z. Bot. 40, 53—66.
- & TRACEY, M. V., 1955—56: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. I—IV. Berlin — Göttingen — Heidelberg.
- PANZER, H., 1939: Die quantitative Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen. — Dtsch. Apoth. Ztg. 54, 1000—1002.
- PASSY, J., 1897: Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs. — Compt. Rend. Acad. Sci. 124, 783—784.
- PETERSEN, A., 1888: Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen Bestandteile der Wurzel und des Wurzelstocks von *Asarum europaeum* L. — Arch. Pharm. 226, 89—123.



- PETERSEN, E., 1952: Eine Apparatur zur quantitativen Bestimmung von ätherischem Öl in Drogen. — *Pharm. Ztg.* 88, 201—205; 224—228.
- PLIVA, J. & HEROUT, V., 1950: On terpenes. XVIII. Infra-red investigations of terpenes. II. — *Coll. Czech. Chem. Comm.* 15, 160—174.
- — — SCHNEIDER, B. & SORM, F., 1953: On terpenes. XLIII. Infra-red investigations of terpenes. IV. — *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18, 500—510.
- — — & SORM, F., 1951: On terpenes. XXIV. Infra-red investigations of terpenes. III. — *Coll. Czech. Chem. Comm.* 16, 158—167.
- POLECK, T., 1884: Über Asaron und das ätherische Öl von *Asarum europaeum* L. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17, 1415—1416.
- POPOVICI, H., 1925: Sur la formation des essences. — *Compt. Rend. Acad. Sci.* 181, 126—128.
- QUDRAT-I-KHUDA, M., MUKHERJEE, A. & GHOSH, S. K., 1939: Studies on the essential oil from the rhizome of *Acorus calamus*. I. Isolation and examination of Calamol. — *J. Ind. Chem. Soc.* 16, 583—588.
- RABAK, F., 1911: The relation of the odorous constituents of certain plants to plant metabolism. — *J. Am. Chem. Soc.* 33, 1242—1247.
- — — 1916: The effect of cultural and climatic conditions on the yield and quality of peppermint oil. — *U.S. Dept. Agr., Bur. Plant. Ind., Bull.* No 454. Washington.
- — — 1921: Yield and composition of wormwood oil from plants at various stages of growth during successive seasons. — *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 536—537.
- RAMAGE, G. R. & WHITEHEAD, R., 1954: The caryophyllenes. X. Oxides from the caryophyllenes. — *J. Chem. Soc.*, p. 4336—4340.
- RAO, B. S. & SUBRAMANIAM, K. S., 1935: 2:4:5-trimethoxy-1-allylbenzene. Asarone (allyl). — *Current Sci.* 3, 552—554.
- — — 1937:  $\beta$ -Asarone. — *J. Chem. Soc.*, p. 1338—1340.
- — — SUDBOROUGH, J. J. & WATSON, H. E., 1925: Notes on some Indian essential oils. — *J. Ind. Inst. Sci.* 8A, 149—186.
- REITSEMA, R. H. & BAARMANN, V. J., 1953: Distillation of small quantities of essential oils. — *J. Am. Pharm. Ass.* 42, 734—735.
- RIPERT, J., 1927: Sur le rôle de l'essence de menthe et sa formation dans les poils sécréteurs. — *Chim. Ind.* 17, 203—204.
- RIVETT, M. F., 1908: The structure of the cytoplasm in the cells of *Alicularia scalaris* Cord. — *Ann. Bot.* 32, 207—214.
- RIZZA, B. & BUTLEROV, A., 1884: Über das Asaron. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17, 1159—1160.
- — — 1887: Untersuchung des ätherisches Öls von *Acorus calamus*. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 20, Beih. p. 222.
- ROVESTI, P., 1952: Oils of physiological varieties of *Ocimum menthaefolium* of Eritrea. *Riv. Ital. Ess. Prof. Piante Off.* 34, 247—255.
- ROWAAN, P. A. & VAN DUUREN, A. J., 1937: Bepaling van het gehalte aan aetherische olie in grondstoffen. — *Chem. Weekbl.* 34, 534—536.
- RUHLAND, W., 1955—56: *Handbuch der Pflanzenphysiologie*. I—III. Berlin—Göttingen—Heidelberg.
- RUSSELL, G. A., 1915: A study of the chemical and physical properties of oils distilled from the various parts of the plant *Acorus calamus* L. — *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2387—2394.

- RUZICKA, L., MEYER, J. & MINGAZZINI, M., 1922: Höhere Terpenverbindungen. III. Über die Naphthalinkohlenwasserstoffe Cadalin und Eudalin, zwei aromatische Grundkörper der Sesquiterpenreihe. — *Helv. Chim. Acta* 5, 345—368.
- WIND, A. & KOOLHAAS, D. R., 1931: Polyterpene und Polyterpenoide. LVIII. Über die Beziehungen zwischen Eudesmol und Selenen. — *Helv. Chim. Acta* 14, 1132—1151.
- SANDERMANN, W., 1938: Ein Beitrag zur Bildung des Kümmelöls. — *J. Prakt. Chem.* 151 (N.R.), 160—166.
- VON SCHANTZ, M., 1952: Kalmujuuren haihtuvan öljyn kvantitatiivisesta määrittämisestä ja tämän öljyn kemiallisesta kokoomuksesta. — *Semina* 37, 57—62; 81—88; 105—113.
- 1955: Haihtuvien öljyjen muodostumisesta. — *MDS* 45, 30—40.
- 1956: Metoksyylimäärittämismenetelmistä ja niiden soveltamisesta haihtuvien öljyjen tutkimiseen. — *Farm. Aik.* 65, 265—298.
- SCHIRM, M., 1953: Vergleichende Untersuchungen über die Gehaltsbestimmung von ätherischem Öl in Drogen nach dem Destillationsverfahren. — *Dtsch. Apoth. Ztg.* 93, 273—280.
- SCHLEMMER, F. & SPRINGER, R., 1938: Qualitätsbeurteilung von Pfefferminzblättern durch pharmakognostische Untersuchungen. — *Pharm. Zentr.* 79, 777—781.
- SCHMERSAHL, K. J., 1950: Die Bestimmung von ätherischen Ölen in DAB 6-Drogen nach der Methode der British Pharmacopoeia 1948. — *Dtsch. Apoth. Ztg.* 90, 746—749.
- 1951: Ein neues Verfahren zur Prüfung von Geräten zur Bestimmung ätherischer Öle. — *Arzneimittel-Forschg.* 1, 327—328.
- SCHMIDT, B. & VON GUTTENBERG, H., 1953: Untersuchungen über den Gehalt an ätherischen Ölen in Abhängigkeit von der Trockenheit. — *Die Pharmazie* 8, 845—850.
- SCHMIDT, C., 1845: Zur Kenntnis des Asarons und einiger daran beobachteten Krystallisationsphänomene. — *Liebigs Ann.* 53, 156—174.
- SCHNEIDER, H., 1922: Die botanische Mikrotechnik. Jena.
- SCHNIDERSCHITSCH, N., 1943: Untersuchung über die Bereitung von Aufgüssen. 2. Infusa und Drogen mit ätherischen Ölen. — *Arch. Pharm.* 281, 294—300.
- SCHRATZ, E., 1947 a: Erntezeit und Ölausbeute bei Echtem Lavendel (*Lavandula officinalis* Chaix ex Vill.). — *Die Pharmazie* 2, 175—177.
- 1947 b: Die Blühwilligkeit des Echten Lavendels (*Lavandula officinalis* Chaix ex Vill.) als Auslesemersmal. — *Die Pharmazie* 2, 177—179.
- 1954: Zur Frage der Beurteilung des Wirkstoffgehaltes von Arzneipflanzen. — *Planta Medica* 2, 161—171.
- & SPANING, M., 1943: Der Einfluss des Standortes auf den Gehalt an ätherischem Öl bei Labiataen. — *Dtsch. Heilpfl.* 9, 37—45.
- — 1944: Die Anzahl der Drüsenhaare als Massstab für den Ölgehalt der Lavendelblüten. — *Dtsch. Heilpfl.* 10, 1—27.
- & WIEMANN, P., 1949: Über den Einfluss mineralischer Düngung auf Entwicklung und Ölgehalt von Labiatae'en. — *Die Pharmazie* 4, 31—35.
- SCHÜBELER, F. C., 1886—88: *Norges vaextrige*. I—II. Oslo.
- SEMMLER, F. W., 1906: Die ätherischen Öle. I—IV. Leipzig.
- & SPORNITZ, K. E., 1913: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46, 3700—3708.
- SENOV, P., 1936: Material for study of some medicinal plants in the far east. — *Arch. Sci. Biol. USSR.* (3) 44, 173—189.
- SIMONSEN, L., 1932—52: *The Terpenes*. I—III. Cambridge.

- VON SODEN, H. & ROJAHN, W., 1901: Über einige kristallinische Bestandteile des Calmus-öles. — Pharm. Z. 24, 243—244.
- SOLEREDER, H., 1907: Bemerkenswerte anatomische Vorkommnisse bei einigen Drogen. — Arch. Pharm. 245, 406—414.
- SORM, F., DOLEJS, L., KNESSL, O. & PLIVA, J., 1950: On terpenes. XVI. On a bicyclic sesquiterpene and a new azulene from the oil of *Pogostemon patchouli* P. — Coll. Czech. Chem. Comm. 15, 82—89.
- & PLIVA, J., 1950: On terpenes. XX. A note on the constitution of  $\beta$ -caryophyllene. — Coll. Czech. Chem. Comm. 15, 186—195.
- & HEROUT, V., 1948 a: On terpenes. V. On the terpenic constituents of the essential oil of sweet flag (*Acorus calamus* L.). — Coll. Czech. Chem. Comm. 13, 177—205.
- 1948 b: On terpenes. XV. On the constitution of acorone and isoacorone. I. — Coll. Czech. Chem. Comm. 13, 723—746.
- HOLUB, M., SYKORA, V., MLEZIVA, J., STREIBL, M., PLIVA, J., SCHNEIDER, B. & HEROUT, V., 1953: On terpenes. XLVI. Sesquiterpenic hydrocarbons from oil of sweet flag. — Coll. Czech. Chem. Comm. 18, 512—525.
- MLEZIVA, J., ARNOLD, Z. & PLIVA, J., 1949: On terpenes. XIII. On the sesquiterpenes from the essential oil of hops. — Coll. Czech. Chem. Comm. 14, 699—715.
- STREIBL, M., JAROLIM, V., NOVOTNY, L., DOLEJS, I. & HEROUT, V., 1954: On terpenes. LVIII. Total synthesis of 1, 1, 4, 8-tetramethylcycloundecane: Proof of the eleven-membered ring in humulene. — Coll. Czech. Chem. Comm. 19, 570—580.
- PLIVA, J. & HEROUT, V., 1951: On terpenes. XXXII. A contribution to the constitution of humulene. — Coll. Czech. Chem. Comm. 16, 639—649.
- VERES, K. & HEROUT, V., 1953: On terpenes. XXXVI. The constitution of calamenene. — Coll. Czech. Chem. Comm. 18, 106—114.
- SFERLICH, A., 1939: Exkretionsgewebe. — K. LINSBAUER: Handbuch der Pflanzenanatomie IV, B, p. 15—19. Berlin.
- SPRECHER, E., 1956: Beiträge zur Frage der Biogenese sekundärer Pflanzenstoffe der Weinraute (*Ruta graveolens* L.). — Planta 47, 323—358.
- SPRINGER, R., 1937: Pfefferminze und Pfefferminzöl und die Abhängigkeit der darin erzeugten Inhaltsstoffe von Wachstum und Erntebedingungen. — Bot. Arch. 39, 102—146.
- STEINER, M. & HOCHHAUSEN, I., 1952: Abtrennung und Bestimmung ätherischer Öle aus Citrus-Fruchtschalen durch Destillation. — Arzneimittel-Forsch. 2, 535—543.
- STOCKER, O., 1956: Die Abhängigkeit der Transpiration von den Umweltfaktoren. — W. RUHLAND: Handbuch der Pflanzenphysiologie III, p. 436—488. Berlin — Göttingen — Heidelberg.
- STRAZEWICZ, W. J., 1933: Die Zeitwirkung der Ernte auf den Inhalt und die Qualität des ätherischen Öles in *Rhizoma* und *Radix valerianae*. — Pharm. Zentr. 74, 134—136.
- STREPKOV, S. M., 1938 a: Über das Verhalten des ätherischen Öles bei *Salvia sclarea*. — Bot. Arch. 39, 166—176.
- 1938 b: Dynamik der Bildung des ätherischen Öls in *Carum copticum*. — Bot. Arch. 39, 206—209.
- SYKORA, V., CERNY, J., HEROUT, V. & SORM, F., 1954: On terpenes. LV. Synthesis of elemene (1-methyl-1-ethyl-2,4-diisopropylcyclohexane). — Coll. Czech. Chem. Comm. 19, 566—569.
- HEROUT, V., PLIVA, J. & SORM, F., 1954: On terpenes. L. Contribution to the constitution of elemol. — Coll. Czech. Chem. Comm. 19, 124—134.

- TEODORESCO, M. E. C., 1923: L'athermanéité des essences végétales et la transpiration. — Rev. Gen. Bot. 35, 382—398.
- THOMS, H., 1904: Über Maticoöl und Maticokampfer. — Pharm. Ztg. 49, 811—812; Dtsch. Apoth. Ztg. 19, 771—773.
- & BECKSTROEM, R., 1901: Über die Bestandteile des Calmusöls. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 1021—1023.
- — 1902 a: Über die Bestandteile des Calmusöls. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3187—3195.
- — 1902 b: Über das Calameon des Calmusöls. I. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3195—3200.
- — 1913: Über die Bestandteile des Kalmusöls. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 3946—3948.
- TORNOV, P. A. & FISCHER, L., 1948: A study of the physical and chemical properties of natural Washington and Oregon peppermint oils. — J. Am. Pharm. Ass. 37, 76—78.
- TREIBS, W., 1949: Über das Calameon. — Chem. Ber. (Ber. Dtsch. Chem. Ges.) 82, 530—533.
- TSCHERNUCHIN, M. A., 1928: Die ätherischen Öle der wild wachsenden Pflanzen aus dem Gouvernement Woronesh. — Trans. Sci. Chem. Pharm. Inst. Moskov. 19, 196—202.
- TSCHIRCH, A., 1888: Über die Entwicklungsgeschichte einiger Sekretbehälter und die Genesis ihrer Sekrete. — Ber. Dtsch. Bot. Ges. 6, 2—13.
- 1889: Angewandte Pflanzenanatomie. Leipzig.
- 1893 a: Über den Ort der Öl- bzw. Harzbildung bei den schizogenen Sekretbehältern. — Ber. Dtsch. Bot. Ges. 11, 201—203.
- 1893 b: Über die Bildung von Harzen und ätherischen Ölen im Pflanzenkörper. — Jahrb. Wiss. Bot. 25, 370—379.
- 1908: Die Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete. Leipzig.
- 1909—25: Handbuch der Pharmakognosie. I—III. Leipzig.
- 1914: Die Membran als Sitz chemischer Arbeit. — Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. 94, 178—198.
- 1921: Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanzen und ihr Rhythmus. Bern.
- 1933: Handbuch der Pharmakognosie. I. 2. Aufl. Leipzig.
- & FLÜCKIGER, F. W., 1885: Grundlagen der Pharmakognosie. Leipzig.
- & OESTERLE, O., 1900: Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde. I—II. Leipzig.
- & STOCK, E., 1933: Die Harze und Harzbehälter. 3. Aufl. Berlin.
- TSCHIRIKOV, J. F., 1950: Der Tagesgang der Bildung von ätherischem Öl bei der Pfefferminze. — Ber. Akad. Wiss. USSR 73, 405—407. (Ref. Pharm. Zentr. 91, 201 (1952).)
- TUCAKOV, Y., 1952: Variations de la teneur en essence dans les différents organes du *Salvia officinalis* L. cultivé. — Ann. Pharm. France 10, 428—433.
- TUNMANN, O., 1900: Über die Sekretdrüsen. — Diss., Bern.
- 1907: Über die resinogene Schicht der Sekretbehälter der Umbelliferen. — Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17, 456—463.
- 1908: Beiträge zur Kenntnis der Hautdrüsen. — Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18, 491—540.
- 1914: Über Mikrochemie und Biologie der Pflanzenstoffe. — Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24, 262—267.
- & ROSENTHALER, L., 1931: Pflanzenmikrochemie. Berlin.

- TYNDALL, J., 1867: Herabsetzung der Diathermanität der umgebenden Luft. — Die Wärme, p. 408—411.
- ULLRICH, J. & SCHNEIDER, M., 1937: Zur Mikrobestimmung des Menthols, Menthons und Estermenthols sowie des ätherischen Öles von *Mentha*. — Hoppe-Seyl. Z. Physiol. Chem. 245, 181—184.
- UNGER, H., 1936: Neuer Apparat zur Schnellbestimmung ätherischer Öle. — Pharm. Ztg. 81, 1400.
- UNGER, W., 1912: Über den Würzburger Baldrian. Beitrag zur anatomischen Kenntnis ätherisches Öl führender Zellen. — Dtsch. Apoth. Ztg. 27, 1021—1022.
- URINSON, R. P., 1936: The composition of the essential oil of mutants of the geranium, *Pelargonium roseum hort.* — Bull. Appl. Bot. Gen. Plant. Breed. USSR (III), p. 67—85. (Ref. Chem. Abstr. 31, 3207 (1937).)
- WASICKY, R., 1929—32: Lehrbuch der Physiopharmakognosie für Pharmazeuten. I—II. Leipzig & Wien.
- 1936: Leitfaden für die pharmakognostische Untersuchung in Unterricht und in der Praxis. I—II. Leipzig & Wien.
- GRAF, F. & BAYER, S., 1935: Weitere Untersuchungen über die Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen und Pflanzenmaterial. — Sci. Pharm. 6, 101—106.
- WEBER, U. & DEUFEL, J., 1951: Zur Cytologie der Drüsenhaare von *Achillea millefolium*. — Arch. Pharm. 284, 318—323.
- & STAHL, E., 1953: Das Proazulen und ätherische Öl im Entwicklungsverlauf der Schafgarbe (*Achillea millefolium* L.). — Arch. Pharm. 286, 110—116.
- WEGNER, E., 1952: Zur Frage der ätherischen Ölbildung aromatischer Blattdrogen während der Trocknung. — Die Pharmazie 7, 327—331.
- 1954: Methodisches zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in welkenden Pflanzen. — Die Pharmazie 9, 429—431.
- WEHMER, C., 1929—31: Die Pflanzenstoffe. I—II. 2. Aufl. Jena.
- WEILING, F. R., 1951: Über volumetrische Untersuchung an den Labiatendrüsen der Pfefferminze. — Arch. Pharm. 284, 185—196.
- WEISSE, A. 1889: Beiträge zur mechanischen Theorie der Blattstellung bei Axillarknospen. — Flora 72 (N.R. 47), 114—140.
- WICHTL, M., 1954: Probleme bei der Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen. — Sci. Pharm. 22, 43—53.
- WILL, H., 1934: Über 1934:er Kamillen und Pfefferminze. Zugleich ein Beitrag zur Prüfung des Geyerschen Apparates zur Schnellbestimmung von ätherischen Ölen in Drogen. — Dtsch. Apoth. Ztg. 49, 1499—1501.
- WILL, W., 1888: Über einige Reaktionen der Trimethyläther der drei Trioxybenzole und über die Constitution des Asarons. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 602—616.
- WULFF, H. D., 1940: Über die Ursache der Sterilität des Kalmus (*Acorus calamus* L.). — Planta 31, 478—491.
- 1946: Der Ölgehalt verschiedenchromosomiger Rassen vom Kalmus (*Acorus calamus* L.). — Z. Naturforschg. 1, 600—603.
- 1950: Ölgehalt und Chromosomenzahl des nordamerikanischen Kalmus (*Acorus calamus* L.). — Arch. Pharm. 283, 155—161.
- ZACHARIAS, E., 1879: Über Sekretbehälter mit verkorkten Membranen. — Bot. Ztg. 39, 617—645.

ZAREW, M. B., 1938 a: Über den Ölbildungsprozess in den Blättern von *Ocimum canum* Sims in Abhängigkeit von der Ringhöhe. — *Pharm. Pharmacol.*, (5) p. 19 (Ref. Schimmel & Co, Berichte 1939, p. 146.)

— 1938 b: Die Dynamik der Anhäufung des ätherischen Öles und des Kampfers im Kampferbasilikum im Laufe seiner ontogenetischen Entwicklung. — *Pharm. Pharmacol. (russ.)*, (5) p. 72 (Ref. ILSE ESDORN. & GERDA BRUNS-RUNGE (1949) p. 70; ILSE ESDORN (1950) p. 481).

HAGERS HANDBUCH DER PHARMAZEUTISCHEN PRAXIS. I—II. Berlin 1949.

SCHIMMEL & CO, BERICHTE. Miltitz 1897—1956.

THE BRITISH PHARMACOPOEIA, 1953.

DEUTSCHES ARZNEIBUCH (DAB), 1951.

PHARMACOPOEA DANICA, 1948.

PHARMACOPOEA FENNICA, 1937.

PHARMACOPOEA FENNICA, 1956.

PHARMACOPOEA HELVETICA, 1953.

PHARMACOPOEIA OF THE USA, 1950.

## BILDERKLÄRUNGEN

## TAFEL I

Abb. 32. *Acorus calamus* L.

» 33. Blüte. — 20 ×

» 34. Längsschnitt durch die Blüte. — 20 ×

## TAFEL II

Abb. 35. Querschnitt durch den Wurzelstock. — 6 ×

» 36. Kollaterales, von Sklerenchym umgebenes Leitbündel aus dem die Endodermis umgebenden Gewebe. — 100 ×

» 37. Typenreines leptozentrisches Leitbündel aus dem Zentralzylinder. — 100 ×

## TAFEL III

Abb. 38. Von zwei leptozentrischen Leitbündeln gebildete Gruppe aus dem Zentralzylinder. — 100 ×

» 39. Von einem leptozentrischen und einem kollateralen Leitbündel gebildete Gruppe aus dem Zentralzylinder. — 100 ×

» 40. Gruppe von drei leptozentrischen Leitbündeln aus dem Zentralzylinder. — 100 ×

» 41. Gruppe von zwei leptozentrischen und einem kollateralen Leitbündel aus dem Zentralzylinder. — 100 ×

» 42. Querschnitt durch den sich verzweigenden Wurzelstock. Links auch eine Nebenwurzel längs durchschnitten. — 4 ×

## TAFEL IV

Abb. 43. Querschnitt durch den Wurzelstock. — Anilinsulfat. 20 ×

» 44. In der Endodermis hat sich eine Öffnung gebildet. — Anilinsulfat. 20 ×

## TAFEL V

Abb. 45. Die Flanken der Öffnung biegen sich auswärts in das Rindengewebe. — Anilinsulfat. 20 ×

» 46. Beginnende Loslösung vom Leitbündelring des Wurzelstocks. — Anilinsulfat. 20 ×

## TAFEL VI

Abb. 47. Die Leitbündel haben sich zu zwei halbmondförmigen Gruppen angeordnet. — Anilinsulfat. 20 ×

» 48. Der Ring schliesst sich erneut. — Anilinsulfat. 20 ×

## TAFEL VII

Abb. 49. Der Leitbündelring ist wieder zusammenhängend. — Anilinsulfat. 20 ×

» 50. Die Leitbündel des neuen Seitenastes treten aus dem Zentralzylinder in die Rinde ein. — Anilinsulfat. 20 ×

## TAFEL VIII

Abb. 51. Längsschnitt durch einen jungen Seitenast des Wurzelstocks bei der Verzweigungsstelle. — Anilinsulfat. 20 ×

» 52. Nahbild der Endodermislücke an der Verzweigungsstelle des Wurzelstocks. — 40 ×

» 53. Querschnitt durch eine Nebenwurzel. — 15 ×

## TAFEL IX

- Abb. 54. Längsschnitt durch eine aus dem Wurzelstock hervorstehende Nebenwurzel. — 30 ×
- » 55. Nahblick auf Stelle I in Abb. 54. — 150 ×
- » 56. Nahblick auf Stelle II in Abb. 54. — 150 ×

## TAFEL X

- Abb. 57. Querschnitt durch die Nebenwurzel unmittelbar ausserhalb der Wurzelstockendodermis. — 20 ×
- » 58. Querschnitt durch die Nebenwurzel ausserhalb der Wurzelstockendodermis. — 30 ×
- » 59. Querschnitt durch die Nebenwurzel ausserhalb der Wurzelstockendodermis. — 30 ×
- » 60. Querschnitt durch die Mitte der Nebenwurzel. — 75 ×

## TAFEL XI

- Abb. 61. Querschnitt durch ein kollaterales Blattleitbündel. — 150 ×
- » 62. Längsschnitt durch die Verbindungsstelle von Blatt und Wurzelstock. — Anilinsulfat. 8 ×

## TAFEL XII

- Abb. 63. Querschnitt durch die Verbindungsstelle von Blatt und Wurzelstock. — Anilinsulfat. 10 ×
- » 64. Querschnitt durch die Verbindungsstelle von Blatt und Wurzelstock. — Anilinsulfat. 10 ×
- » 65. Querschnitt durch die Verbindungsstelle von Blatt und Wurzelstock. — Anilinsulfat. 10 ×

## TAFEL XIII

- Abb. 66. Querschnitt durch das Blatt etwas oberhalb seiner Verbindungsstelle mit dem Wurzelstock. — Anilinsulfat. 10 ×
- » 67. Querschnitt durch das Blatt in 60 cm Höhe. — Anilinsulfat. 10 ×
- » 68. Querschnitt durch das Blatt 2 mm vor der Blattspitze. Ölzellen als schwarze Punkte sichtbar. — Osmiumsäure. 100 ×

## TAFEL XIV

- Abb. 69. Querschnitt durch den Stengel etwa 10 cm unterhalb des Blütenkolbens. — Anilinsulfat. 10 ×
- » 70. Längsschnitt an der Grenze zwischen Stengel und Blütenkolben. — Anilinsulfat. 10 ×

## TAFEL XV

- Abb. 71. Querschnitt durch die Mitte des Blütenkolbens. — Anilinsulfat. 10 ×
- » 72. Querschnitt aus dem Zellgewebe des Wurzelstocks. Die Sekretzellen als schwarze Punkte an den Verbindungsstellen der Zellreihen sichtbar. — Osmiumsäure. 50 ×

## TAFEL XVI

- Abb. 73. Verschiedene Typen von Sekretzellen. — Osmiumsäure. 200 ×
- » 74. Ölzelle vor Behandlung mit Alkohol. — Chlorzinkjod. 500 ×
- » 75. Ölzelle nach Behandlung mit Alkohol. — Chlorzinkjod. 800 ×





Abb. 32

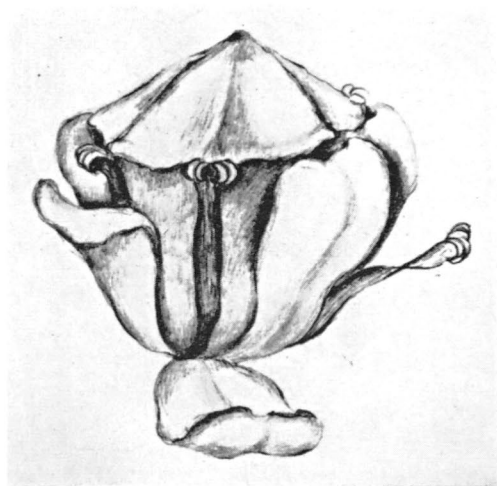


Abb. 33

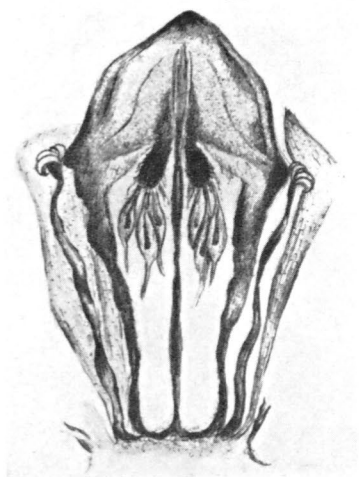


Abb. 34

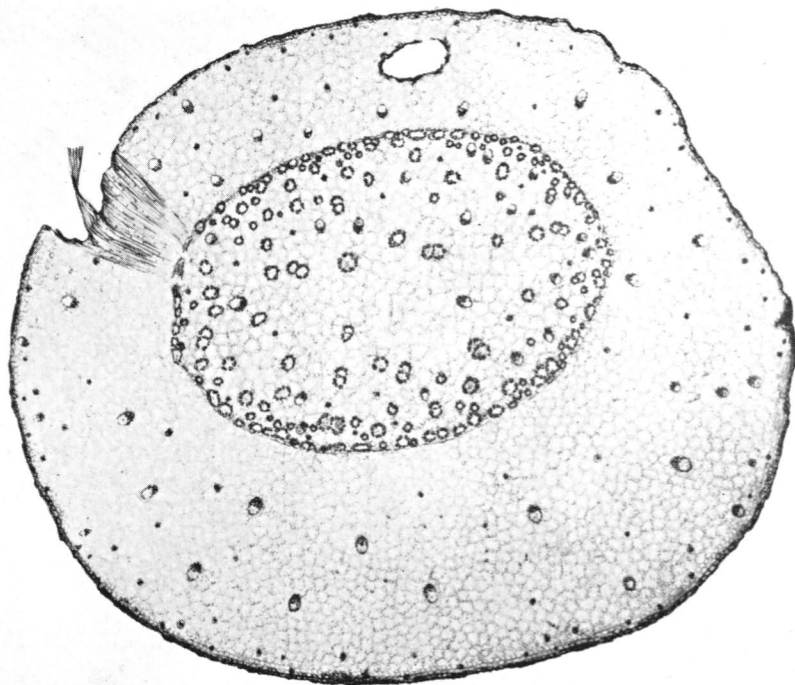


Abb. 35

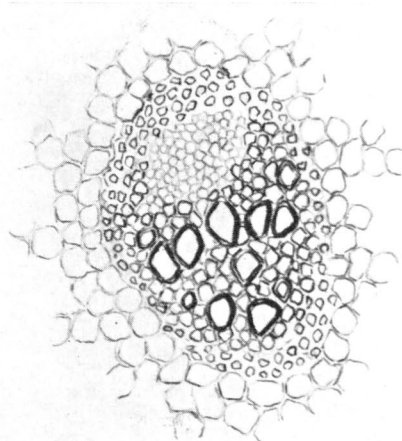


Abb. 36

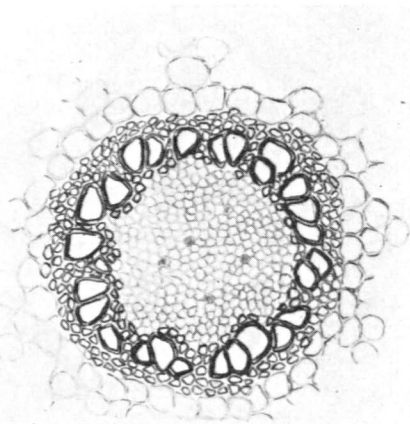


Abb. 37

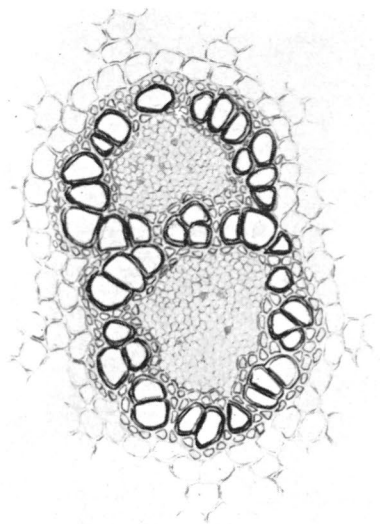


Abb. 39

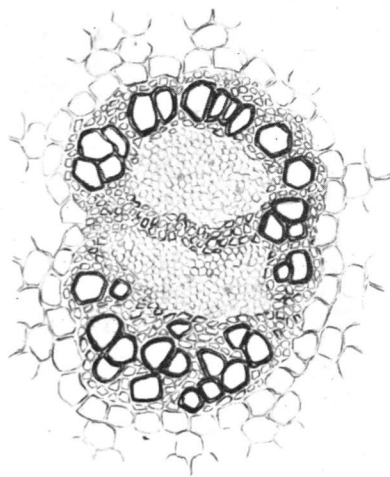


Abb. 38

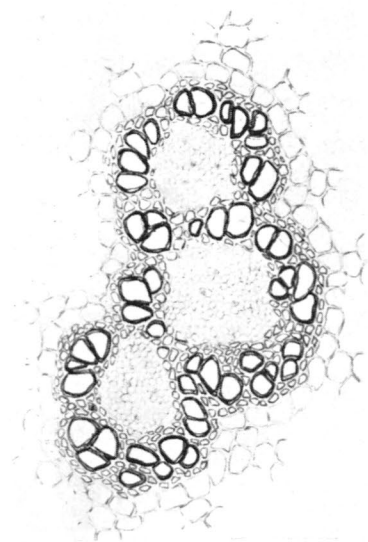


Abb. 40

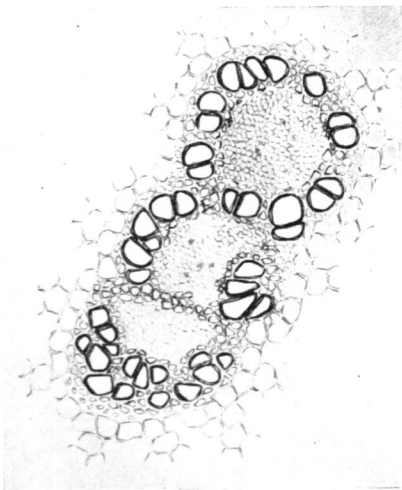


Abb. 41

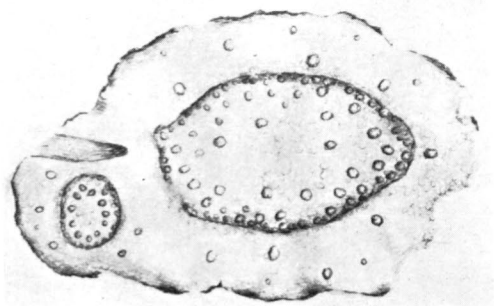


Abb. 42

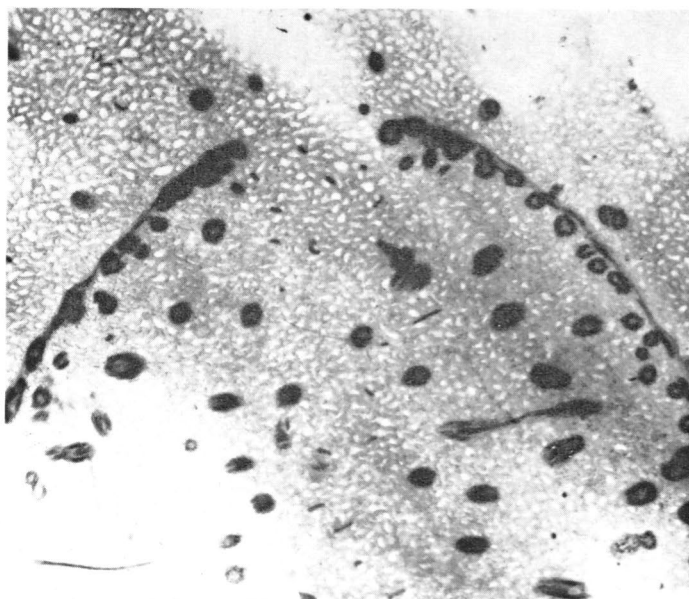


Abb. 44

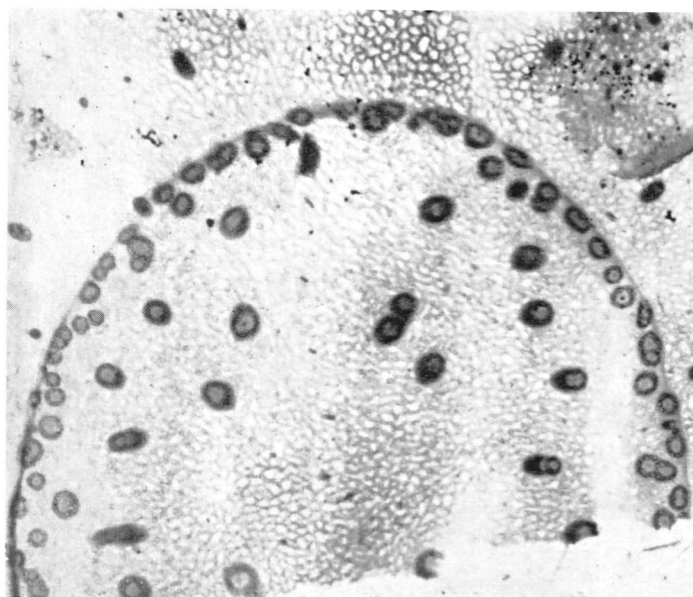


Abb. 43

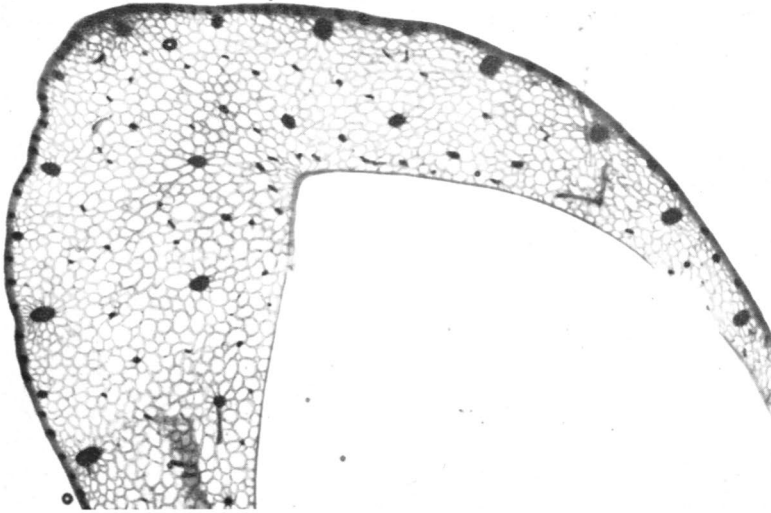


Abb. 66

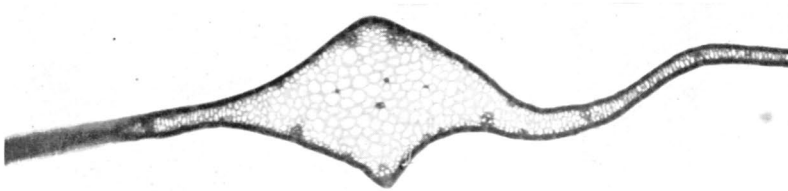


Abb. 67

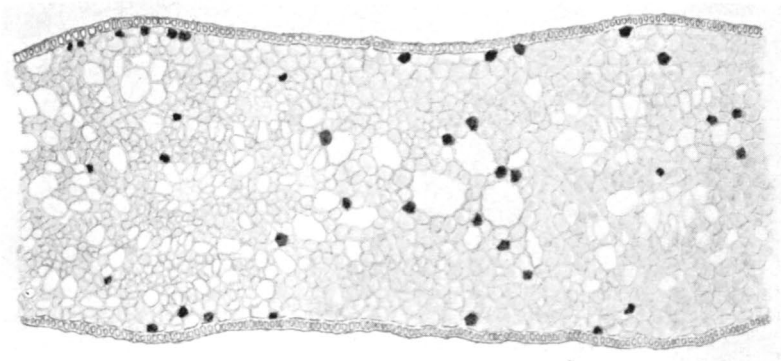


Abb. 68

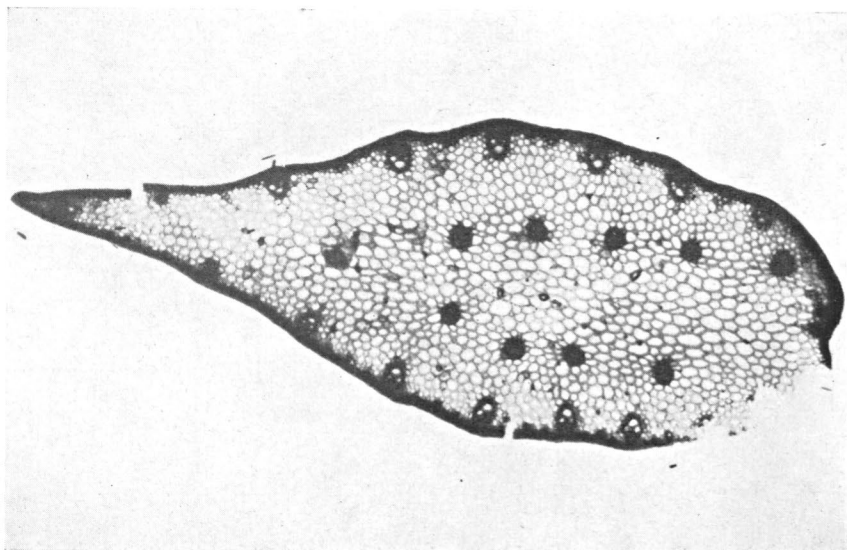


Abb. 69

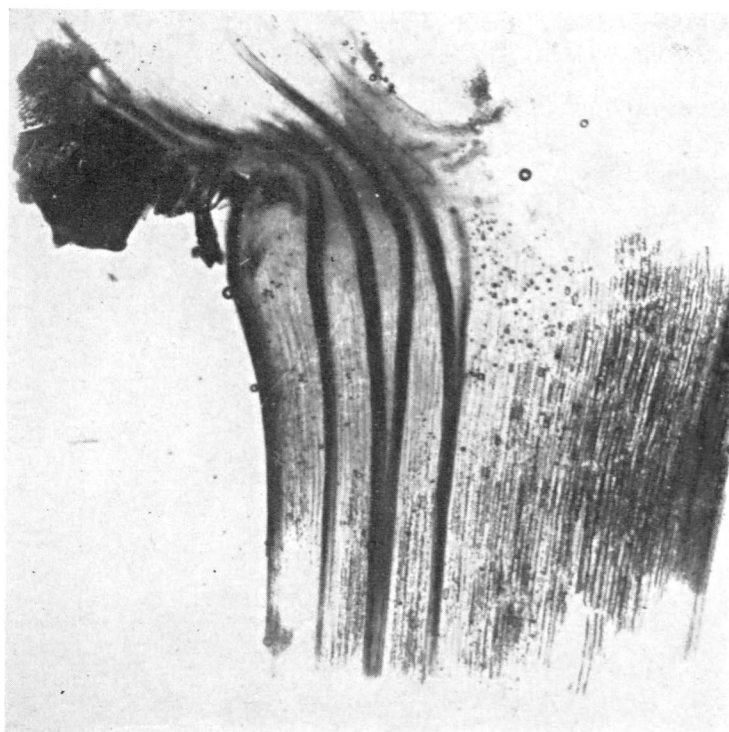


Abb. 70

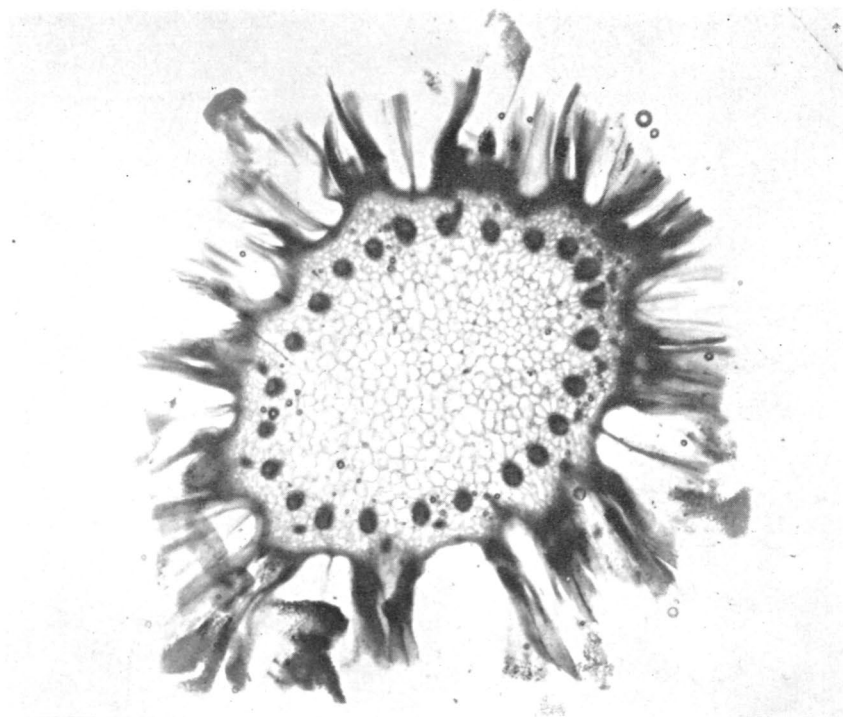


Abb. 71

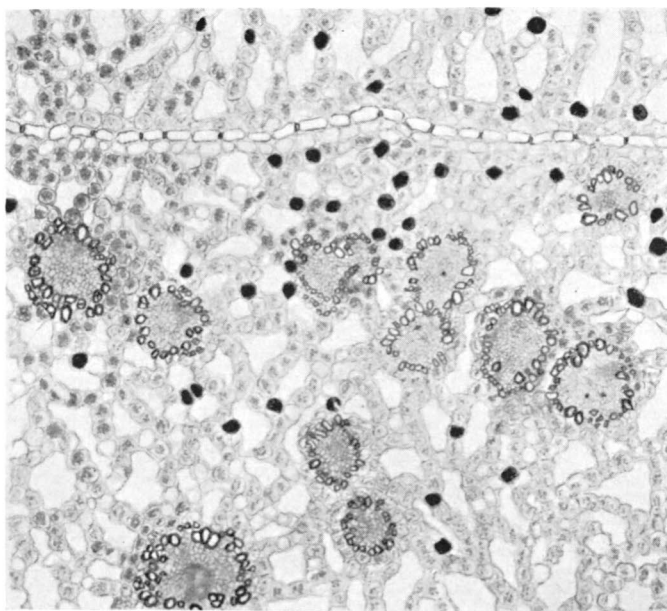


Abb. 72

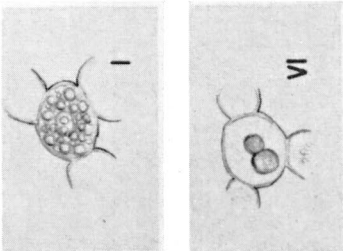
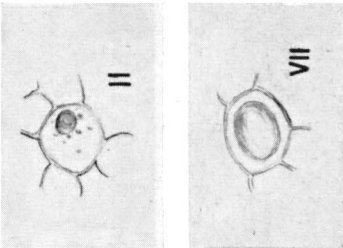
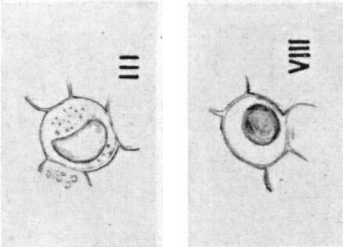
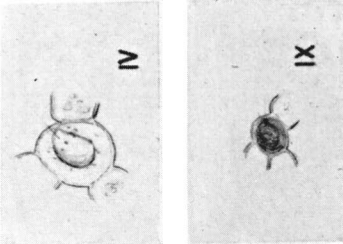
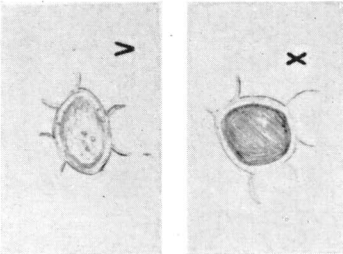


Abb. 75



Abb. 74

Abb. 73



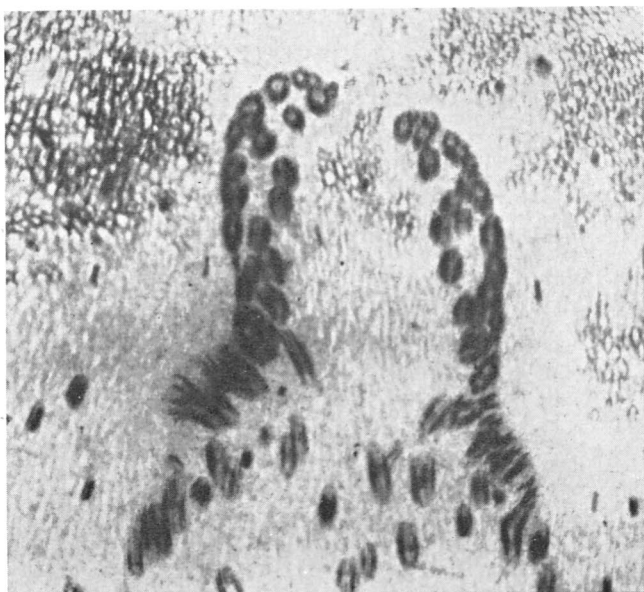


Abb. 46

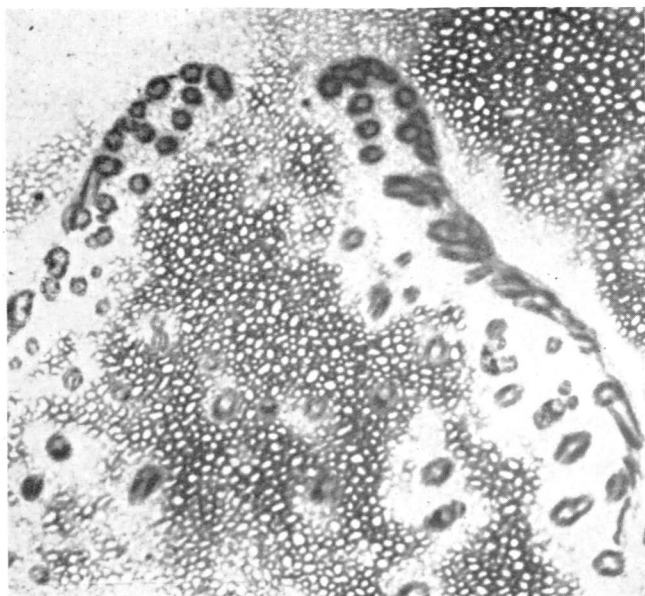


Abb. 45

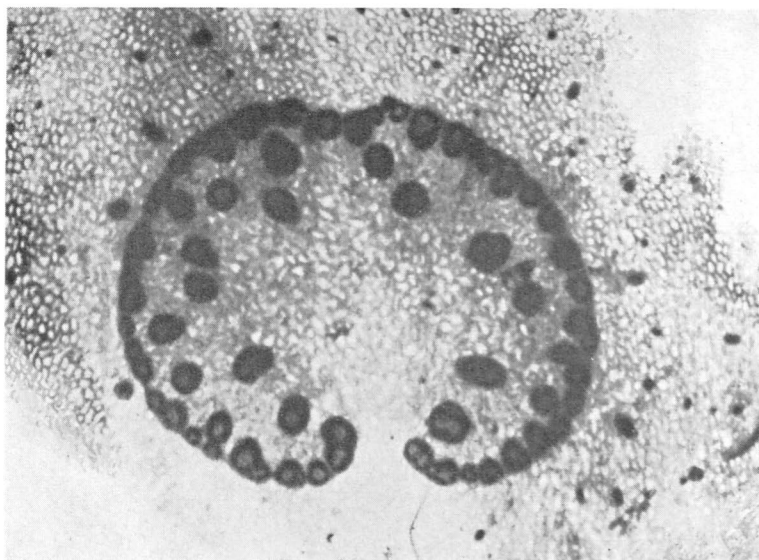


Abb. 48

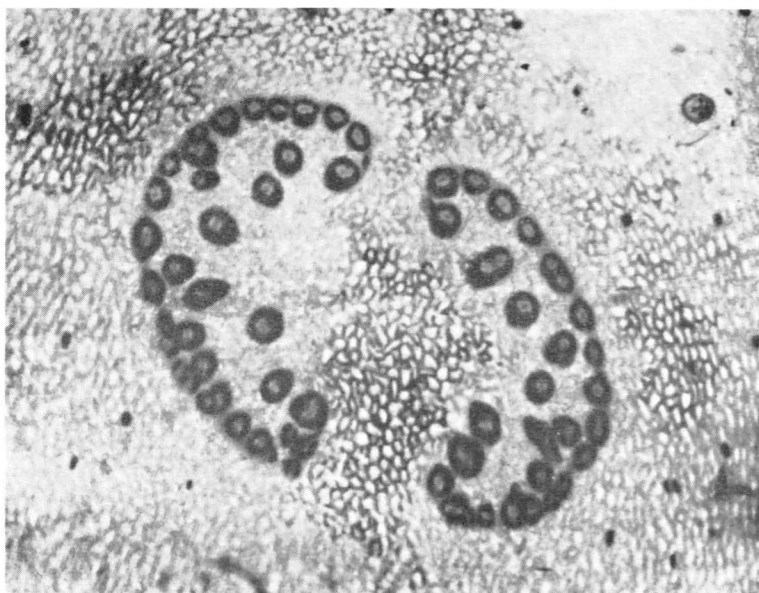


Abb. 47

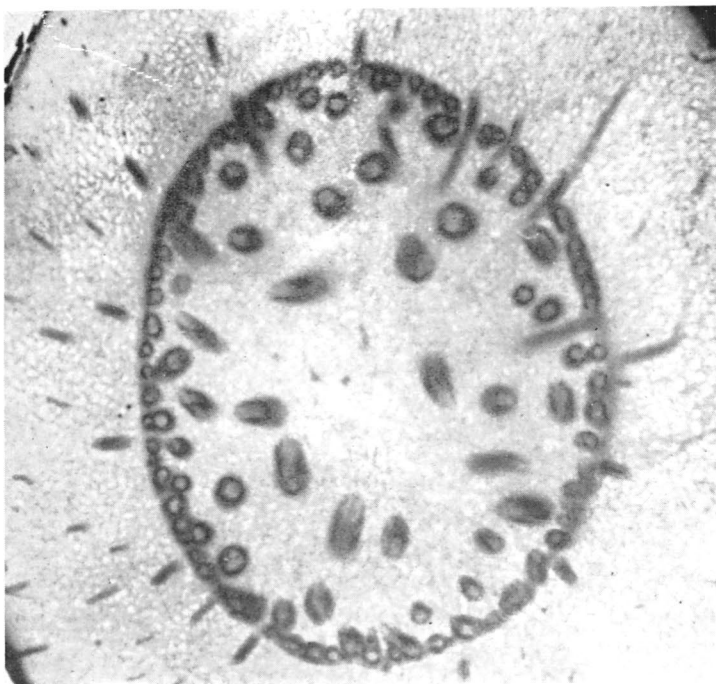


Abb. 50

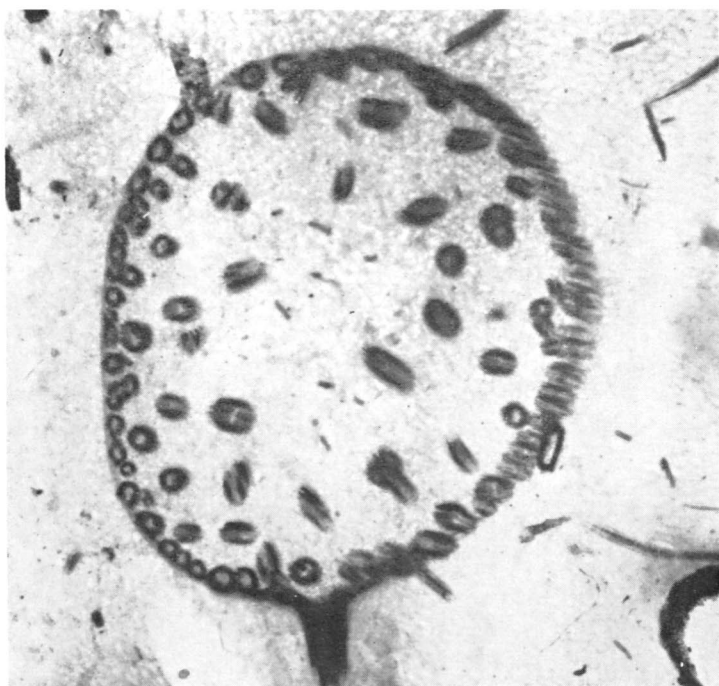


Abb. 49



Abb. 51

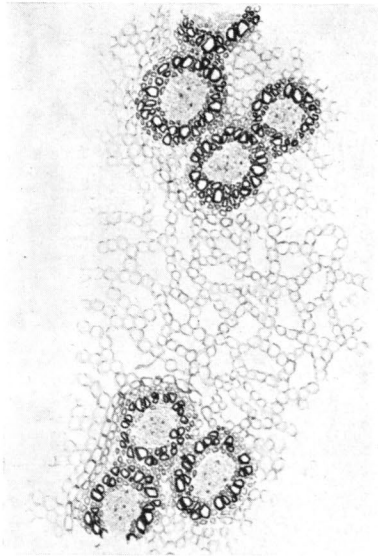


Abb. 52

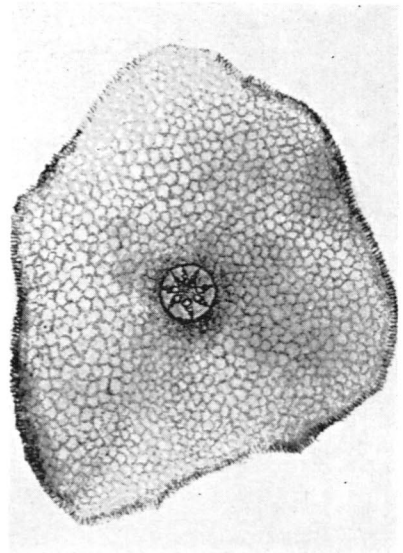


Abb. 53

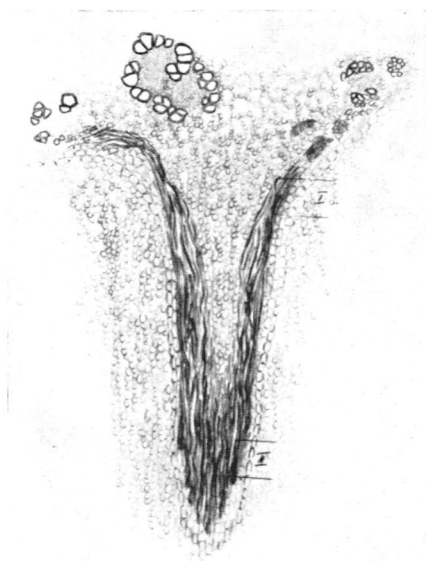


Abb. 54

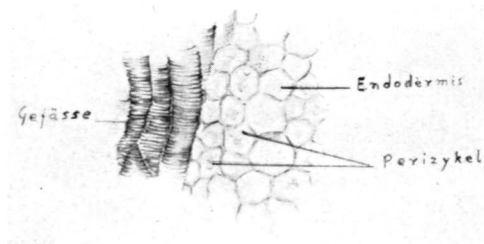


Abb. 55

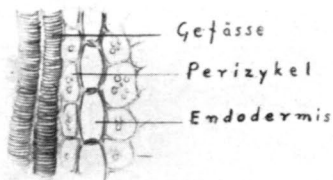


Abb. 56

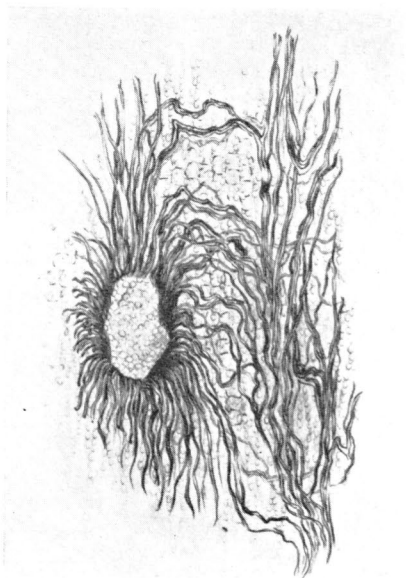


Abb. 57

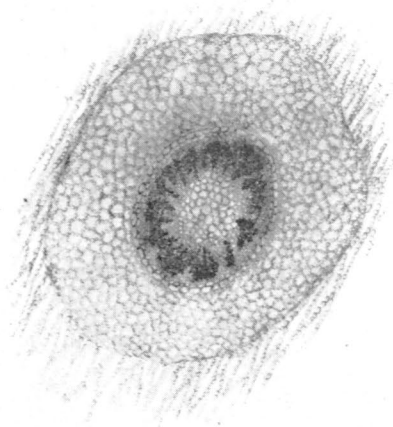


Abb. 58

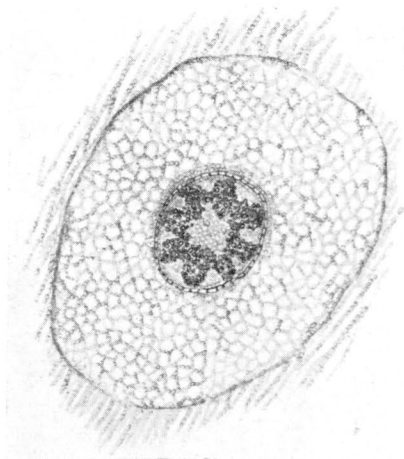


Abb. 59

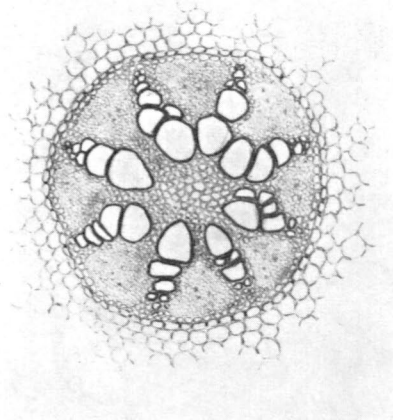


Abb. 60

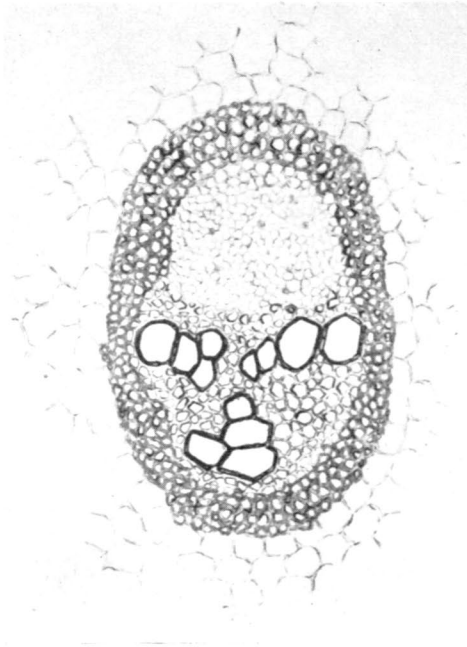


Abb. 61

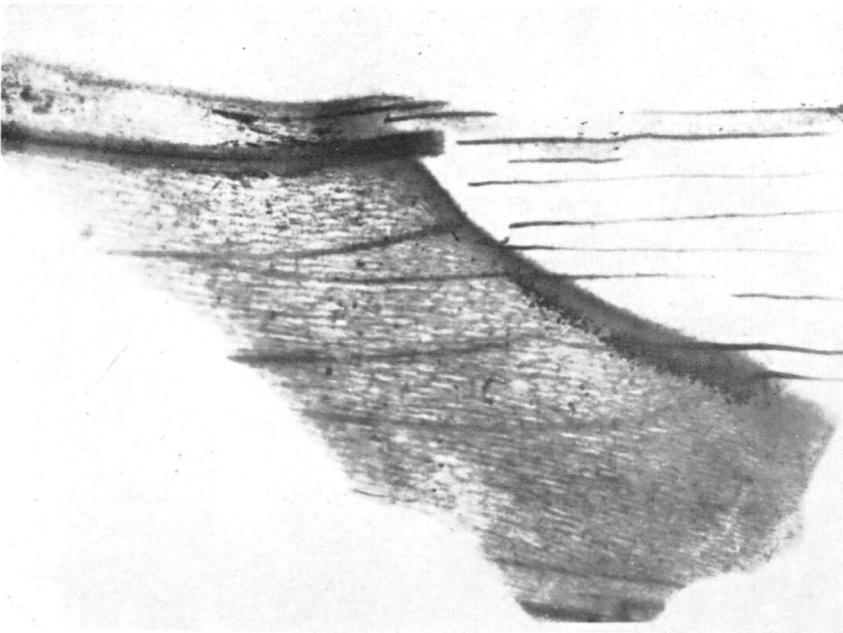


Abb. 62

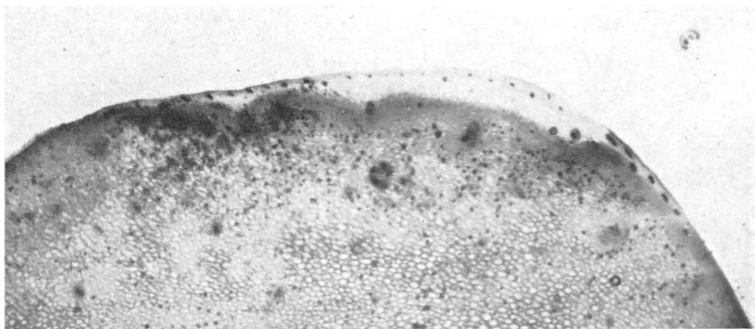


Abb. 63

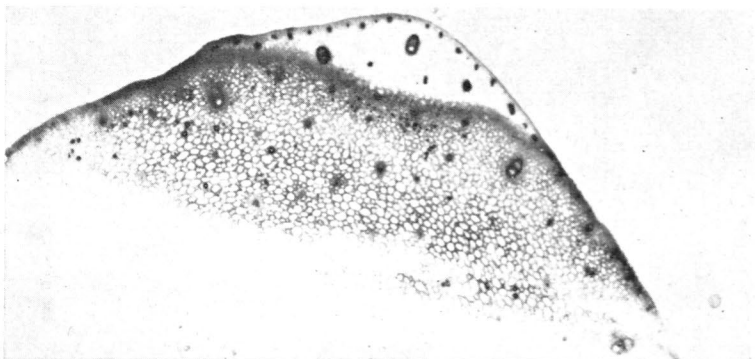


Abb. 64

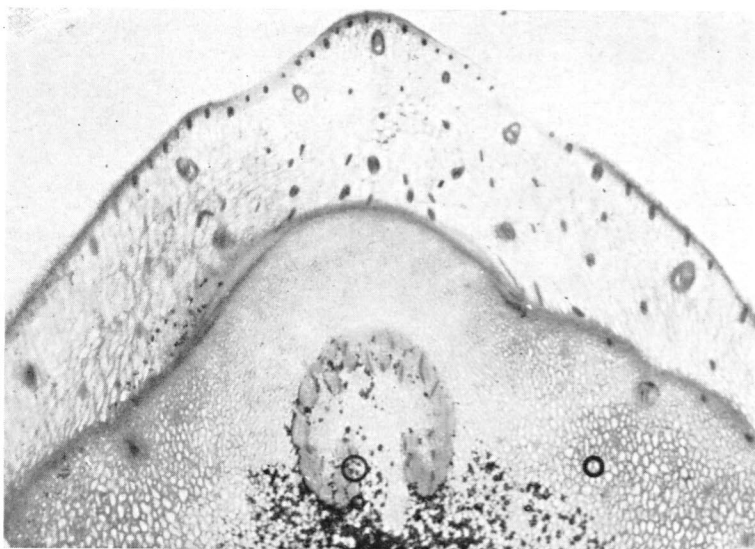


Abb. 65







B<sub>I</sub>

HY VIIKIN TIEDEKIRJASTO



1150138331